

Новые сверхпроводники на основе пятикомпонентных оксиниктидов переходных металлов

А.Л.Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 374–4495

Представлен обзор химии открытых в 2009 г. слоистых пятикомпонентных оксиниктидов переходных металлов: $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ и т.д., составивших новое семейство так называемых фаз 32225 и 42226, — перспективных материалов для поиска высокотемпературных сверхпроводников. Изложены методы синтеза, обсуждены особенности кристаллической структуры, физико-химических свойств, а также модели электронной структуры и химической связи для этих фаз.

Библиография — 63 ссылки.

Оглавление

I. Введение	3
II. Синтез фаз 32225 и 42226	4
III. Кристаллическая структура и свойства	5
IV. Моделирование электронного строения фаз 32225 и 42226	8
V. Заключение	12

I. Введение

Одним из наиболее значительных открытий 2008 г. в области физикохимии сверхпроводящих материалов стало обнаружение¹ перехода в сверхпроводящее состояние (критического перехода при температуре ~ 26 K) допированного фтором оксиарсенида $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Это открытие инициировало последующий интенсивный поиск родственных сверхпроводящих соединений. За истекший период синтезированы и исследованы многочисленные так называемые FeAs-сверхпроводники, представленные следующими основными группами:^{2–5}

— кислородсодержащие фазы 1111 на основе слоистых (структурный тип ZrCuSiAs , пространственная группа $P4/nmm$) четырехкомпонентных оксиарсенидов LnFeAsO ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \dots, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$); к этой группе принадлежит упомянутый оксиарсенид $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$;

— изоструктурные бескислородные фазы 1111 на основе четырехкомпонентных фторарсенидов AFeAsF ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu}$);

— трехкомпонентные слоистые (структурный тип ThCr_2Si_2 , пространственная группа $I4/mmm$) сверхпроводники на основе AFe_2As_2 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) — фазы 122;

— трехкомпонентные слоистые (пространственная группа $P4/nmm$) сверхпроводники на основе LiFeAs и NaFeAs — фазы 111.

Отметим наиболее важные особенности этих материалов.^{2–5} Все FeAs-сверхпроводники — анизотропные (квазидвумерные) системы, кристаллическая структура которых включает отрицательно заряженные блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{\delta-}$, чередующиеся с положительно заряженными слоями $[\text{LnO}]^{\delta+}$, $[\text{AF}]^{\delta+}$ (для фаз 1111) либо с плоскими сетками ионов щелочноземельных или щелочных металлов — для фаз 122 или 111 соответственно. Для всех указанных соединений сверхпроводимость связана с состояниями блоков $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$, которые вносят определяющий вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми этих материалов, тогда как разделяющие их слои $[\text{LnO}]^{\delta+}$, $[\text{AF}]^{\delta+}$ или сетки ионов щелочноземельных либо щелочных металлов играют роль так называемых слоев-резервуаров заряда. Ряд других особенностей FeAs-сверхпроводников отмечен в обзорных работах^{2–5}.

По опубликованным данным^{2–5} обнаружена⁶ интересная корреляция между пространственным разделением проводящих блоков $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ в составе FeAs-сверхпроводников и значениями их критических температур (T_c). Так, максимальные значения T_c ($\sim 55–57$ K) достигнуты для ряда допированных фаз 1111,^{7,8} в структуре которых расстояния (L) между соседними блоками $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$, разделенных блоками $[\text{LnO}]^{\delta+}$ или $[\text{AF}]^{\delta+}$, составляют ~ 8.7 Å. Для фаз 122, где соседние блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ разделены моноатомными сетками щелочноземельных металлов ($L \approx 6.5$ Å), значения T_c заметно ниже — до 38 K.^{9–11} Еще более низкие критические температуры (~ 18 K) обнаружены^{12,13} для фаз 111, в которых блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ разделены сетками щелочных металлов ($L \approx 6.4$ Å). В этом же ряду уместно

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 374–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru
Область научных интересов: квантовая химия конденсированного состояния, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

Дата поступления 17 июля 2009 г.

упомануть родственные рассматриваемым железосодержащие Fe—Se-сверхпроводники с тетрагональной структурой (тип anti-PbO, пространственная группа $P4/nmm$) и непосредственно контактирующими слоями $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]/[\text{Fe}_2\text{Se}_2]$, для которых в обычных условиях T_c не превышает 7–8 К.¹⁴

Природа такой корреляции пока неясна. Одно из возможных объяснений⁶ основано на гипотезе о важной роли спиновых флуктуаций в механизме сверхпроводимости FeAs-материалов. В соответствии с этой гипотезой, увеличение расстояния между сверхпроводящими блоками $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ должно препятствовать формированию дальнего антиферромагнитного порядка, что будет способствовать росту T_c .

В этом контексте значительный интерес представляет открытое в начале 2009 г. новое семейство более сложных пятикомпонентных соединений, включающее группы фаз 32225 и 42226.^{6, 14–25} Их прототипами стали: для фаз 32225 — $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (см.⁶), для фаз 42226 — $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (см.²²) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$.¹⁷ Наиболее важные особенности семейства фаз 32225 и 42226, отличающие их от упомянутых выше групп сверхпроводящих FeAs-материалов, следующие.^{6, 15–25}

Как и группы фаз 1111, 122, 111, фазы 32225 и 42226 содержат в своем составе блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$. Однако в структуре последних эти блоки находятся друг от друга на экстремально больших расстояниях: $L \approx 13.4 \text{ \AA}$ (для фаз 32225) и $L \approx 15.5 \text{ \AA}$ (для фаз 42226).

В структуре фаз 32225 и 42226 разделяющие соседние блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$, оксидные блоки $[\text{Sr}_3\text{M}_2\text{O}_5]$ или $[\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6]$ (зарядовые резервуары) содержат атомы переходных d-металлов ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$), тогда как в фазах 1111, 122 и 111 в качестве таковых выступали блоки (атомные сетки), содержащие исключительно щелочные, щелочно-земельные или редкоземельные металлы.^{2–5}

Для фаз 1111 и 122 переход в сверхпроводящее состояние достигается за счет электронного или дырочного допирования путем введения щелочных, щелочноземельных или редкоземельных металлов в блоки-резервуары зарядов либо примесей d-металлов в проводящие блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$.^{2–5} Для новых фаз 42226 обнаружено, что перехода в сверхпроводящее состояние можно достичь допированием блоков $[\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6]$ атомами переходных металлов, например при частичном замещении скандия на титан в $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ или $\text{Ca}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см.¹⁸) либо хрома на титан в $\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$.¹⁹

На примере фазы $\text{Sr}_4\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{As}_2\text{O}_6$ обнаружена²⁵ еще одна возможность широкого варьирования критической температуры (от 10 до 39 К) при частичном замещении ионов Ti^{4+} ионами Mg^{2+} .

Наконец, среди фаз 42226 для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ зафиксирована критическая температура $\sim 17 \text{ K}$. В настоящее время это максимальное значение среди всех известных значений T_c для фосфорсодержащих аналогов FeAs-сверхпроводников.²² Для $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ сообщено²⁰ о переходе в сверхпроводящее состояние при $\sim 37 \text{ K}$. Это также рекордное значение для всех известных недопированных FeAs-систем.

В настоящем обзоре обобщены полученные к настоящему времени сведения о методах синтеза, строения, свойствах, а также данные по моделированию электронной структуры нового семейства фаз 32225 и 42226. Основная цель данной публикации — попытка привлечь внимание исследователей к этому новому семейству слоистых пятикомпонентных оксипниктидных фаз, — перспективных в плане поиска новых

FeAs-сверхпроводников, а также систем, детальное исследование свойств которых должно привести к более глубокому пониманию физикохимии всего класса FeAs-сверхпроводников.

II. Синтез фаз 32225 и 42226

В пионерской работе⁶ для получения поликристаллического $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ использован двухстадийный метод твердофазного синтеза. На первой стадии получены (из элементарных Sr, Sc и As) предшественники — бинарные арсениды SrAs , ScAs , которые использовали затем в качестве реагентов в синтезе искомого продукта. Для этого их смешивали с Sc_2O_3 , SrO , Fe_2O_3 и порошкообразным железом в соотношении, соответствующем стехиометрии $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$. Смесь прессовали в таблетки, которые помещали в кварцевую ампулу. Все процедуры проводили в инертной атмосфере. Отжиг осуществляли при 1000°C в течение 40 ч.

Эта же фаза синтезирована и по несколько иной методике.¹⁵ Использовали смесь $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{FeO} + \text{As}_2\text{O}_3$, которую помещали в кварцевую ампулу и запаивали в атмосфере очищенного аргона. Ампулу нагревали до 1050°C со скоростью $200 \text{ град}\cdot\text{ч}^{-1}$, выдерживали при этой температуре в течение 60 ч и затем охлаждали до комнатной температуры. Продукт гомогенизировали, прессовали в таблетки и вторично отжигали в течение 60 ч при 1050°C .

Для синтеза фаз 42226 предложено достаточно много способов,^{16–25} основные характеристики которых представлены в табл. 1. Как правило, в качестве реагентов используют бинарные оксиды или специально синтезируемые пниктиды металлов, а также порошки чистых металлов. Температура термообработки шихты (таблеток) находится в интервале $900–1200^\circ\text{C}$, время отжига, как правило, составляет несколько десятков часов.

Подчеркнем, что все полученные к настоящему времени образцы фаз 32225 и 42226 являются поликристаллическими, в отличие, например, от ряда FeAs-фаз 1111 и 122, которые удалось синтезировать в виде монокристаллов.^{3, 5} Кроме того, в образцах фаз 32225 и 42226, как правило, присутствуют вторичные двух- или трехкомпонентные фазы, образовавшиеся при спекании шихты и обнаруживаемые в спектрах рентгеновской дифракции. Так, в качестве вторичной фазы при получении $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ обнаружен тернарный фосфид SrFe_2P_2 , причем соотношение фаз $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6:\text{SrFe}_2\text{P}_2$ в образце оценивается²² как $\sim 9:1$. При синтезе $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, для которого, как отмечено выше, сообщается²⁰ одно из наиболее высоких для этого семейства фаз значений критической температуры ($\sim 37 \text{ K}$), вторичными (примесными) фазами выступали FeAs и Sr_2VO_4 .

Обратим внимание еще на один интересный факт, обнаруженный авторами работы¹⁸, которые предприняли попытку получить допированную фазу $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ за счет частичного замещения катионов Sc^{3+} на Ti^{4+} . Для этого проводили твердофазный синтез продукта из реагентов $\text{SrAs} + \text{SrO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{FeAs} + \text{Fe}_2\text{As} + \text{TiO}_2$, смешиваемых с учетом предполагаемой стехиометрии фаз $\text{Sr}_4(\text{Sc}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ с переменным содержанием Sc и Ti. При малых концентрациях титана ($x < 0.6$) получены допированные фазы типа 42226 (пространственная группа $P4/nmm$), а при повышенном содержании титана образуются фазы типа 32225 (пространственная группа $I4/nmm$). Причины стабилизации разных фаз (42226 или 32225) при варьировании концентрации Sc и Ti пока не исследованы.

Таблица 1. Синтез FeAs-фаз 32225 и 42226 и родственных пятикомпонентных систем.

Синтезируемая фаза	T_c , К	Твердофазный синтез			Ссылки
		реагенты	T , °C	t , ч	
$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$	—	$\text{SrAs} + \text{ScAs} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$	1000	4	6
$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$	—	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{FeO} + \text{As}_2\text{O}_3$	1050	60	15
$\text{Sr}_3(\text{Sc}_{0.8}\text{Ti}_{1.2})\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$	—	$\text{SrAs} + \text{SrO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{FeAs} + \text{Fe}_2\text{As} + \text{TiO}_2$	1150	50	18
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{SrAs} + \text{Fe}_2\text{As} + \text{SrO} + \text{Sc}_2\text{O}_3$	900	10	16
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{FeAs} + \text{SrO} + \text{Sr} + \text{Sc}_2\text{O}_3$	1000	24	17
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{SrAs} + \text{SrO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{FeAs} + \text{Fe}_2\text{As}$	1150	50	18
$\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{Ba} + \text{Sc} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	1050	60	24
$\text{Sr}_4(\text{Sc}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ ($x \approx 0-0.6$)	45 ^a	$\text{SrAs} + \text{SrO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{FeAs} + \text{Fe}_2\text{As} + \text{TiO}_2$	1150	50	18
$\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SrO}_2 + \text{Sr} + \text{FeAs}$	1150	36	21
$\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	37.2	$\text{SrAs} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{SrO} + \text{Fe} + \text{Sr}$	1150	40	20
$\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{FeAs} + \text{SrO} + \text{Sr} + \text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	1200	50	17
$\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{Sr} + \text{Cr} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	1050	60	24
$\text{Sr}_4(\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{1.2})\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	29.2 ^a	$\text{SrAs} + \text{FeAs} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{TiO}_2 + \text{Ti} + \text{Fe}$	1000	40	19
$\text{Sr}_4(\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{1-x})\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	39	$\text{FeAs} + \text{SrO} + \text{MgO} + \text{Ti} + \text{TiO}_2$	1250	72	25
$\text{Ca}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{CaAs} + \text{CaO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{FeAs} + \text{Fe}_2\text{As}$	1150	50	18
$\text{Ca}_4(\text{Sc}_{0.8}\text{Ti}_{1.2})\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	37 ^a	$\text{CaAs} + \text{CaO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{FeAs} + \text{Fe}_2\text{As} + \text{TiO}_2$	1150	50	18
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_6$	—	$\text{SrAs} + \text{Co}_2\text{As} + \text{SrO} + \text{Sc}_2\text{O}_3$	1200	50	16
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_6$	2.7	$\text{SrO} + \text{Sr} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{NiAs}$	1100–1200	16–48	23
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$	17 ^a	$\text{FeP} + \text{SrO} + \text{Sr} + \text{Sc}_2\text{O}_3$	900–1200	40	22
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6$	3.3	$\text{SrO} + \text{Sr} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Ni} + \text{P}$	1100–1200	18–48	23

^a Температура начала перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c^{(0)}$).

Наконец, из работ^{15–25} следует еще одно важное заключение — о значительной химической лабильности оксидных слоев в фазах 32225 и 42226.

III. Кристаллическая структура и свойства

Обсуждаемые фазы 32225 и 42226 имеют тетрагональную структуру. Отметим, что ряд их изоструктурных аналогов был известен ранее. Так, прототипом группы фаз 32225 является минерал халькоталлит $(\text{K/Tl})_2\text{Cu}_7\text{SbS}_4$,²⁶ в эту же группу входят фазы $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (см.^{27,28}) и ряд иных.¹⁵ В качестве прототипа фаз 42226 указан²⁸ пятикомпонентный оксисульфид $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

Структуры фаз 32225 и 42226 — слоистые и образованы (например, в случае $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$) упаковкой вдоль оси c слоев (блоков) ... $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$... и ... $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$... (рис. 1 и 2). Поэтому в литературе можно встретить иное написание химических формул фаз 32225 и 42226, учитывающее состав и чередование выделенных структурных блоков, например $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ и $(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ или $(\text{Sr}_2\text{ScO}_3)\text{FeAs}$.

Для фаз 32225 блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ (как и в FeAs-фазах 1111, 122 и 111)^{2–5} состоят из квадратной сетки атомов железа, выше и ниже которых расположены атомы мышьяка. Атомы железа имеют координационные числа 4, их координационными полиэдрами являются сжатые по оси c тетраэдры FeAs_4 . Иными словами, блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ можно представить состоящими из связанных по ребрам тетраэдров FeAs_4 . Эти блоки чередуются с оксидными блоками $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ (см. рис. 1). В результате, как указывалось выше, соседние блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ отстоят друг от друга на весьма значительное расстояние: $L \approx 13.4 \text{ \AA}$. Слоистая структура $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ обуславливает эффект¹⁵ анизотропной термической дефор-

мации решетки: при охлаждении образца (от 300 до 10 К) наиболее существенным оказывается сжатие кристалла по оси c

$$\frac{\Delta c}{c} \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^{-1} \approx 4.2.$$

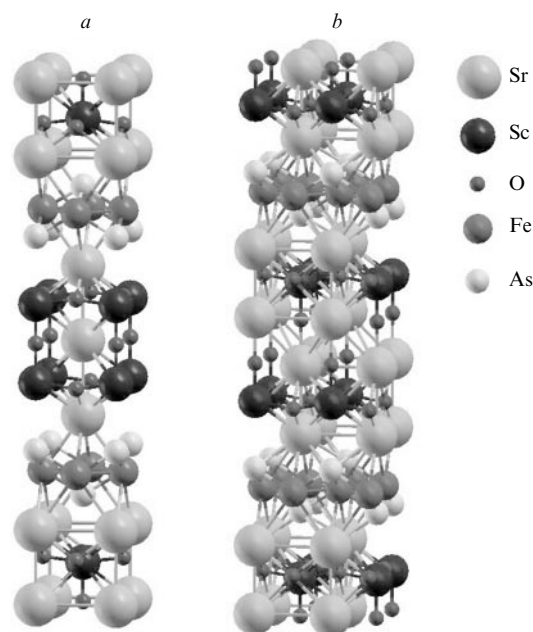


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры фаз 32225 и 42226 на примере $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (a) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (b).

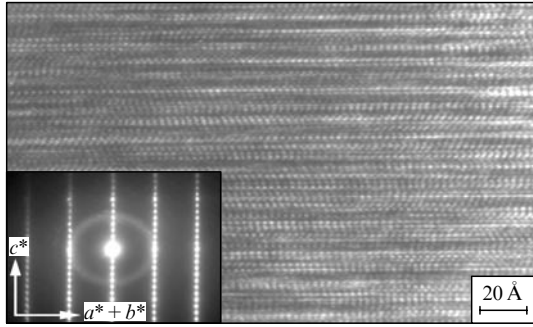


Рис. 2. Атомная структура $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ по данным просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (врезка).¹⁷

В фазах 42226 блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ чередуются с оксидными блоками $[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]$ (см. рис. 1), которые имеют перовскитоподобную структуру; в результате соседние блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ в фазах 42226 отстоят друг от друга на расстоянии $L \approx 15.5 \text{ \AA}$, т.е. дальше, чем в фазах 32225.

Параметры решеток новых фаз 32225 и 42226 приведены в табл. 2, позиции атомов в этих фазах (на примере $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (см. ¹⁵) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см. ¹⁷)) охарактеризованы данными, представленными в табл. 3.

С помощью известных ^{2–5} для фаз 1111 и 122 корреляций между критической температурой, параметрами решеток (a) и углами (α) связей $\text{As}—\text{Fe}—\text{As}$ в блоках $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ проведено ¹⁷ сопоставление этих параметров для фаз 32225 и 42226 (рис. 3). Видно, что общие тенденции в изменении структурных параметров для новых и ранее известных фаз 1111 подобны. Вместе с тем очевидны определенные различия для FeAs-фаз, принадлежащих разным структурным группам. Например, углы α для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ и CeFeAsO очень близки, тогда как параметр a для CeFeAsO заметно меньше такового для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$. Таким образом, корреляция углов связи и параметров решетки для фаз 32225 и 42226 отличается от таковой для других FeAs-систем. С учетом

Таблица 2. Параметры решеток ($\text{\AA}$) слоистых фаз 32225 и 42226 и родственных пятикомпонентных систем.

Фаза	Параметры решетки		Ссылки
	a	c	
$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$	4.069	26.876	6
$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$	4.078	26.839	15
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	4.045	15.802	16
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	4.050	15.809	17
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	4.048	15.804	18
$\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	4.127	16.800	24
$\text{Sr}_4(\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{1.2})\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	3.900	15.838	19
$\text{Sr}_4(\text{MgTi})\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	3.935	15.552	25
$\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	3.930	15.666	20
$\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	3.925	15.870	21
$\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	3.918	15.683	17
$\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$	3.911	15.791	24
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_6$	4.045	15.695	16
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_6$	4.087	15.405	23
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$	4.016	15.543	22
$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6$	4.044	15.231	21

Таблица 3. Позиции атомов в структурах слоистых фаз 32225 и 42226 и родственных пятикомпонентных систем на примере $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (см. ¹⁵) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см. ¹⁷).

Фаза	$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (см. ^a)	Фаза	$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$
Sr_1 (2b)	$(0, 0, 1/2)$	Sr_1 (2c)	$(-1/4, -1/4, z); z = 0.1887$
Sr_2 (4e)	$(0, 0, z); z = 0.3604$	Sr_2 (2c)	$(-1/4, -1/4, z); z = 0.4153$
Sc (4e)	$(0, 0, z); z = 0.0727$	Sc (2c)	$(1/4, 1/4, z); z = 0.3071$
O_1 (8g)	$(0, 1/2, z); z = 0.0828$	O_1 (4f)	$(1/4, -1/4, z); z = 0.2857$
O_2 (2a)	$(0, 0, 0)$	O_2 (2c)	$(1/4, 1/4, z); z = 0.4301$
Fe (4d)	$(0, 1/2, 1/4)$	Fe (2b)	$(1/4, -1/4, 0)$
As (4e)	$(0, 0, z); z = 0.1996$	As (2c)	$(1/4, 1/4, z); z = 0.0854$

^a Пространственная группа $I4/mmm$; $Z = 2$.

этого можно найти новые способы регулирования параметров локальной геометрии сверхпроводящих слоев $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ в пятикомпонентных фазах.¹⁷

Отметим также, что для фаз 32225 и 42226 структурных фазовых переходов вблизи границы сверхпроводящих областей, характерных ^{2–5} для других FeAs-сверхпроводников, не

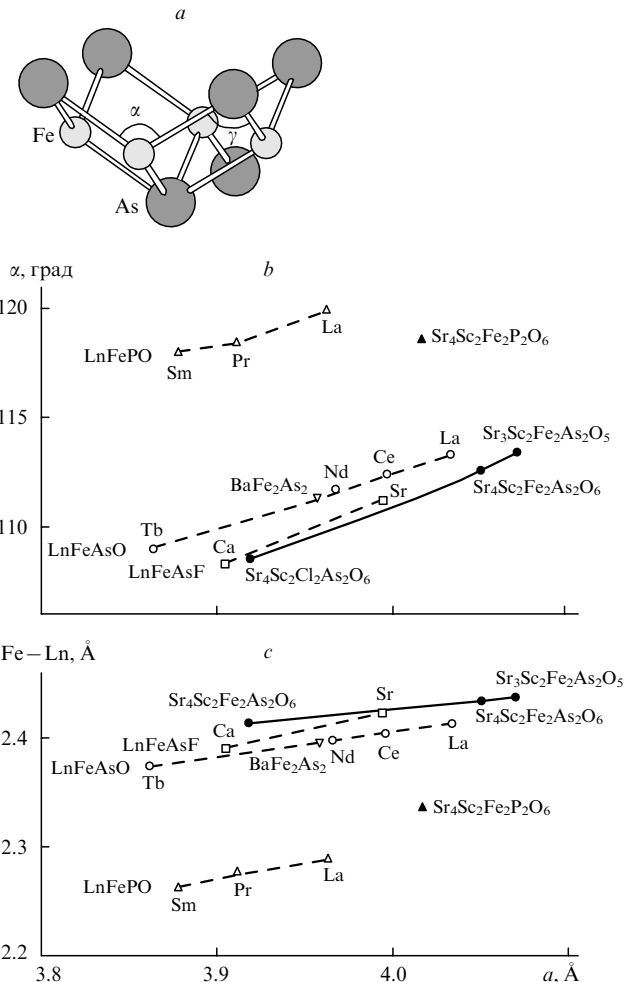


Рис. 3. Изменения углов связей $\text{As}—\text{Fe}—\text{As}$ (a) и межатомных расстояний ($\text{Fe}—\text{Ln}$) (c) в фазах 32225 и 42226 (темные точки) в сравнении с некоторыми фазами 1111 и 122 (светлые точки) в зависимости от химического состава.¹⁷

обнаружено. Необходимы дальнейшие исследования для выяснения деталей зависимостей структурных параметров фаз 32225 и 42226 от типа и концентрации допантов,²⁵ а также других возможных структурных дефектов. Неизученными остаются особенности микроструктуры образцов фаз 32225 и 42226.

При исследовании физико-химических свойств фаз 32225 и 42226 как потенциальных материалов для новых сверхпроводников основное внимание обращали на их электрофизические и магнитные характеристики. Для всех синтезированных к настоящему времени образцов этих фаз измерены^{6, 15–25} температурные зависимости их электропроводности (ρ) и намагнитченности, на основании которых определены критические температуры.

Согласно имеющимся данным (см. табл. 1), среди полученных к настоящему времени недопированных фаз 32225 и 42226 переходы в сверхпроводящее состояние отсутствуют у $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_6$, остальные фазы являются сверхпроводниками. Среди последних максимальное значение $T_c \approx 37$ К имеет $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (рис. 4), причем в области более высоких температур отчетливых аномалий на температурной зависимости электропроводности не наблюдали.²⁰ Наоборот, авторы работы²¹, изучив зависимость $\rho(T)$ на синтезированном ими образце $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, не обнаружили перехода в сверхпроводящее состояние, но зафиксировали аномалию при ~ 175 К, которая, как полагают, обусловлена известным^{2–5} для других FeAs-систем эффектом образования волн спиновой плотности. Одной из возможных причин расхождения результатов работ^{20, 21} может быть эффект кислородной нестехиометрии, который, как известно^{2–5} для других кислородсодержащих фаз 1111 FeAs-систем, приводит к подавлению спиновых флуктуаций и формированию сверхпроводящего состояния. Другой причиной может быть²⁰ переменная валентность ванадия ($\text{V}^{3+} - \text{V}^{4+}$).

Весьма неожиданный результат получен для фосфорсодержащей фазы 42226 — $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$: установлен²² переход в сверхпроводящее состояние при $T_c^{(0)} \approx 17$ К. Уместно напомнить, что замещение в составе недопированных фаз 1111, которые не являются сверхпроводниками, атомов мышьяка на фосфор также приводит к появлению сверхпроводимости, но значение T_c гораздо меньше

($\sim 3 - 5$ К).²⁹ Таким образом, фаза $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ в настоящее время является наиболее высокотемпературным сверхпроводником среди всех родственных фаз, не содержащих мышьяка. Интересно, что при замещении атомов железа на никель фазы $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6$ становятся низкотемпературными сверхпроводниками с $T_c \approx 2.7$ и 3 К соответственно. В этом отношении также наблюдается определенная аналогия с фазами 1111 (для LaNiPO обнаружен переход в сверхпроводящее состояние при ~ 3 К,³⁰ который хорошо описывается^{31–34} в рамках стандартных представлений об электрон-фононном механизме в модели Бардина — Купера — Шиффера). Объяснения общего механизма возникновения сверхпроводимости в недопированных фазах 32225 и 42226 пока нет.

Очень интересными представляются первые результаты^{18, 19, 25} по изучению влияния допирования на сверхпроводимость новых пятикомпонентных фаз, где применен упомянутый выше прием допирования путем частичного замещения 3d-металла (Sc, Ti) в перовскитоподобных оксидных блоках на атомы других 3d-металлов (Cr, Ti)^{18, 19} или Mg.²⁵ Согласно этим данным, для $\text{Sr}_4\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см.¹⁹) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см.¹⁸) начало перехода в сверхпроводящее состояние наблюдали при ~ 29.2 и 45 К, а нулевое сопротивление — при 6 и 7 К соответственно. При этом каких-либо аномалий на зависимости $\rho(T)$ для $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (см.⁶) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$,¹⁷ связанных с волнами зарядовой плотности, не обнаружено. Также какие-либо аномалии, которые могли бы свидетельствовать о магнитных переходах, отсутствуют на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, изменяющейся по типу Кюри — Вейсса (вплоть до 400 К),¹⁶ тогда как зависимость $\chi(T)$ для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_6$ указывает (рис. 5) на ферромагнитное поведение этой фазы (присущее также системам LaCoAs(P)O с температурой Кюри ~ 66 К.^{35, 36} Для $\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, наоборот, установлен²⁵ переход в антиферромагнитное состояние.

Отметим, что факторы, способные влиять на температуру критического перехода для сверхпроводящих материалов на основе фаз 1111, 122 и 111, такие как замещение атомов кислорода на фтор, наличие вакансий в кислородной подрешетке, замещение атомов щелочноземельных элементов на атомы щелочных или редкоземельных металлов, для новых пятикомпонентных фаз еще не изучены.

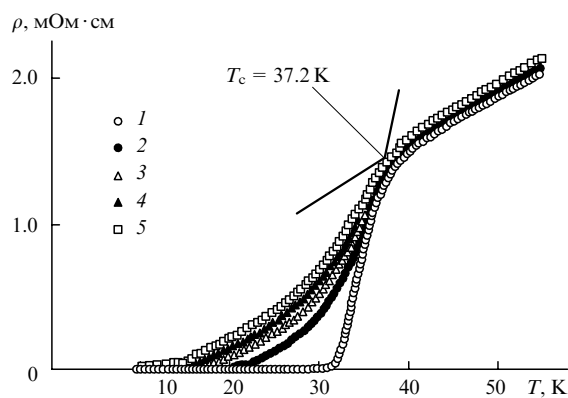


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности вблизи начала критического перехода ($T_c = 37.2$ К) для $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ в разных внешних магнитных полях (H).²⁰ H , Тл: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 6, 5 — 9.

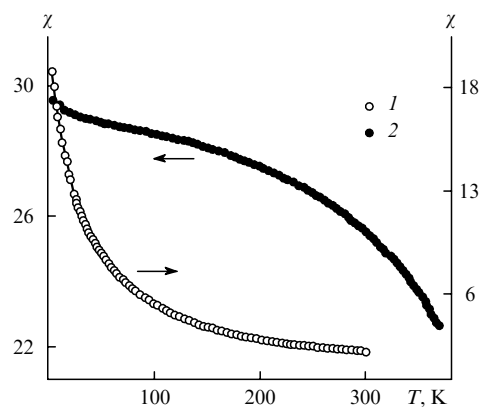


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (χ) для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (1) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (2).¹⁶

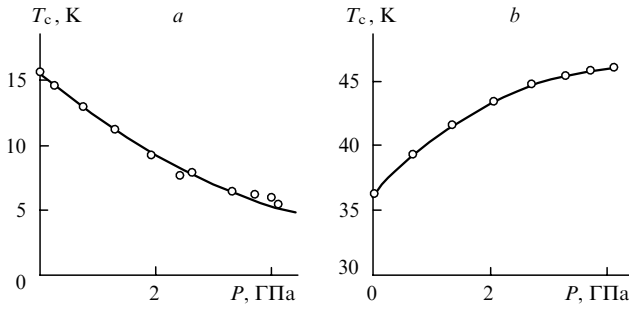


Рис. 6. Изменение критической температуры для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (a) и $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (b) под действием внешнего давления.³⁷

Предпринята первая попытка³⁷ (на примере фаз $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$) определить роль барической обработки в регулировании свойств (прежде всего температуры критического перехода) для рассматриваемых пятикомпонентных фаз. Как видно из рис. 6, внешнее давление может оказать прямо противоположное действие на температуру перехода в сверхпроводящее состояние: для $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ значение $T_c^{(0)}$ увеличивается, для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ этот параметр уменьшается. Причины такого эффекта пока не ясны.

В работах^{19, 20, 22, 23, 25} рассмотрено влияние внешнего магнитного поля на переход в сверхпроводящее состояние в некоторых фазах 42226. Типичные результаты на примере $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ иллюстрирует рис. 4. Отмечено, что общим эффектом является уширение этого перехода с ростом H , но какого-либо существенного изменения значений $T_c^{(0)}$ не зафиксировано, за исключением $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$,²² где с повышением H переход становится экстремально широким — настолько, что трудно определить значение $T_c^{(0)}$ (рис. 7). Эффект объясняют²² пористой микроструктурой и зернограничными явлениями для образца $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$, а также высокой электромагнитной анизотропией за счет перовскитоподобных блоков $[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]$, экранирующих проводящие блоки $[\text{Fe}_2\text{P}_2]$. Отметим также, что для $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ зафиксирован²⁰ резкий температурный спад верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ вблизи $T_c^{(0)}$

$$\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_c} \approx -11.3 \text{ Тл} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Это значительно больше, чем для других FeAs-сверхпроводников,^{38–40} и, согласно оценкам по формуле, приведенной в работе⁴⁰, дает для $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ очень высокое значение H_{c2} , равное ~ 302 Тл.

Таблица 4. Полные ($N^{\text{tot}}(E_F)$) и парциальные плотности состояний на уровне Ферми (состояние на 1 эВ), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости (γ , мДж $\cdot$ К⁻² $\cdot$ моль⁻¹) и молярной парамагнитной восприимчивости Паули (χ , 10⁻⁴ эме $\cdot$ моль⁻¹) для фаз $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, SrFeAsF , BaFe_2As_2 и LiFeAs .

Параметр	$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (см. ⁴⁷)	$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см. ⁴⁸)	SrFeAsF (см. ⁵⁹)	BaFe_2As_2 (см. ⁵⁷)	LiFeAs (см. ⁵⁸)
$N^{\text{Fe}3d}(E_F)$	2.918 (1.456) ^a	2.779 (1.390) ^a	1.188	1.860 ^a	1.203
$N^{\text{As}}(E_F)$	0.054	0.081	0.039	0.071	0.037
$N^{\text{tot}}(E_F)$	3.579	3.754	1.540	4.553	1.527
γ	8.44	8.85	3.630	10.73	3.60
χ	1.15	1.21	0.496	1.47	0.49

^a В пересчете на один атом железа.

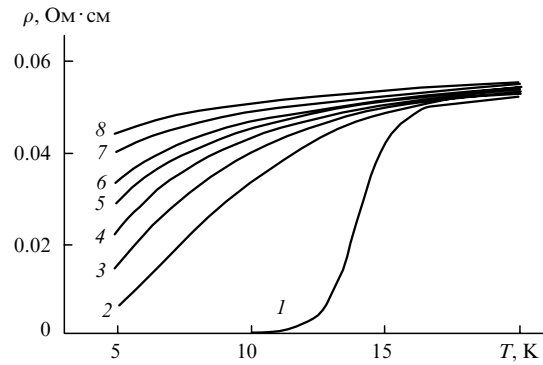


Рис. 7. Температурные зависимости электросопротивления для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ в разных магнитных полях.²² H , Тл: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5, 7 — 7, 8 — 9.

Для определения типа носителей заряда проведены измерения эффекта Холла на образцах $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$,⁶ $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см.¹⁶) и $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$.²⁰ Обнаружено, что коэффициент Холла (R_H) отрицателен, а это свидетельствует о доминировании электронных носителей в проводимости данных систем, как и в фазах 1111 и 122, тогда как для фаз 111 значение R_H положительно. В то же время сильная зависимость R_H от температуры^{6, 16} (как и для фаз 1111) указывает на многозонный характер систем 32225 и 42226.

Мёсбауэровская (ядерная гамма-резонансная (ЯГР)) спектроскопия на ядрах ⁵⁷Fe использована для исследования $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$,¹⁵ $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$.²⁴ Спектр $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ при комнатной температуре имеет синглетную форму, при понижении температуры мультиплетные расщепления, которые могли бы свидетельствовать о формировании магнитного порядка, отсутствуют. Параметры спектра ЯГР ⁵⁷Fe образца $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (величины изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления ΔE_Q)⁴¹ хорошо согласуются с соответствующими параметрами, измеренными на ядрах ⁵⁷Fe для LaFeAsO ,^{42, 43} LaFePO ,⁴⁴ SrFe_2As_2 ,⁴⁵ BaFe_2As_2 .⁴⁶ Близкие параметры (на ядрах ⁵⁷Fe) получены также для $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, что позволяет сделать вывод о подобию электронных состояний слоев $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ в этих системах, в то же время отмечается наличие антиферромагнитного упорядочения в хромсодержащей фазе 42226.²⁴

IV. Моделирование электронного строения фаз 32225 и 42226

К настоящему времени с помощью вычислительных методов теории функционала электронной плотности получены све-

дения об особенностях электронного строения фаз $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$,⁴⁷ $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$,⁴⁸ $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$,²⁴ $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{V}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (см.^{49,50}) и допированной титаном фазе $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (формальный состав $\text{Sr}_4\text{ScTiFe}_2\text{As}_2\text{O}_6$).⁵¹

Для $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ установлены⁴⁷ следующие особенности:

— прифермиевские зоны (в области от -2 до $+2$ эВ) этой фазы (как и для FeAs-систем 1111, 122 и 111 (см.²⁻⁴)) образованы преимущественно Fe3d-состояниями с незначительными примесями As4p-состояний (табл. 4);

— уровень Ферми расположен на высокоэнергетическом склоне интенсивного пика Fe3d-полосы вблизи псевдощели, разделяющей связывающие и антисвязывающие Fe3d-состояния; следовательно, электронное или дырочное допирование фазы $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ будет приводить к резким изменениям плотности состояний на уровне Ферми, что существенно влияет на проводящие и магнитные свойства данного кристалла;

— Fe3d-подобные зоны вблизи уровня Ферми имеют квазиплоский характер с малой дисперсией $E(k)$ и при пересечении E_F образуют систему электронных и дырочных карманов;

— поверхность Ферми (рис. 8) состоит из дырочных цилиндров в центре зоны Бриллюэна (направление $\Gamma-Z$) и электронных листов — вдоль ее ребер. Высказано предположение,⁴⁷ что механизмы возникновения сверхпроводимости фаз 1111, 122 и 111 и новой фазы $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ могут быть подобными; это открывает перспективы дальнейших работ по поиску новых FeAs-сверхпроводников как на основе данной фазы, так и ее вероятных гомологов: $\text{Sr}_{n+1}\text{M}_n\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{3n-1}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cu}$ и т.д.).

Оценки⁴⁷ относительной стабильности немагнитного, ферромагнитного и антиферромагнитного (со спиновым упорядочением G-типа) состояний $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ показали, что при самосоглашении ферромагнитное состояние переходит в немагнитное. Для антиферромагнитной фазы (для которой магнитные моменты на атомах железа составляют $0.15 \mu_B$) ее полная энергия оказывается на ~ 0.7 эВ на формульную единицу больше, чем для немагнитной. Это позволяет⁴⁷ предположить у комплектной (недопированной)

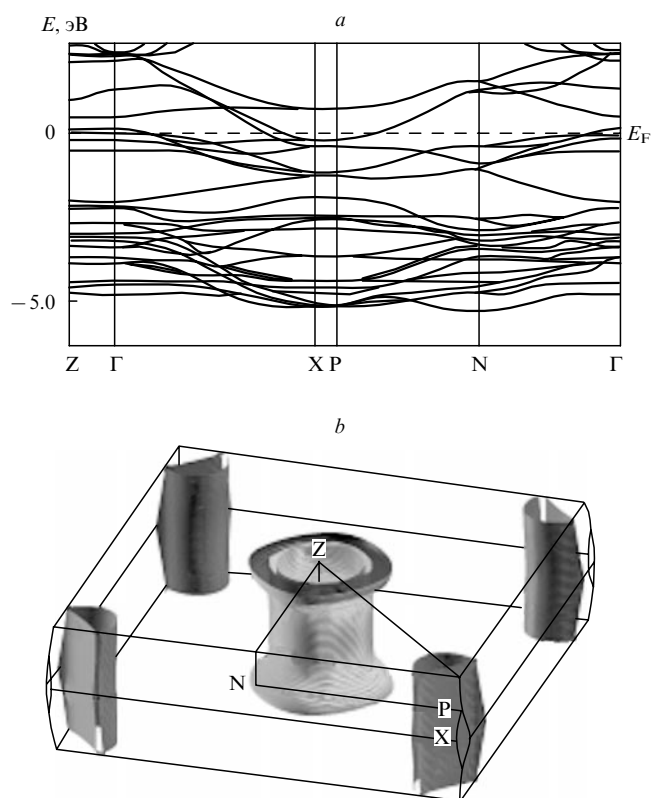


Рис. 8. Энергетические зоны вблизи уровня Ферми (a) и поверхность Ферми (b) для $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$.⁴⁷

фазы $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ свойства парамагнитного металла, что согласуется с экспериментом.

Весьма сходными оказываются⁴⁸ электронные структуры изоэлектронных фаз $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (рис. 9 и 10). Поверхности Ферми этих фаз также имеют квазидвумерный характер и включают дырочные цилиндры в центре зоны Брьюэна (направление $\Gamma-Z$) и электронные

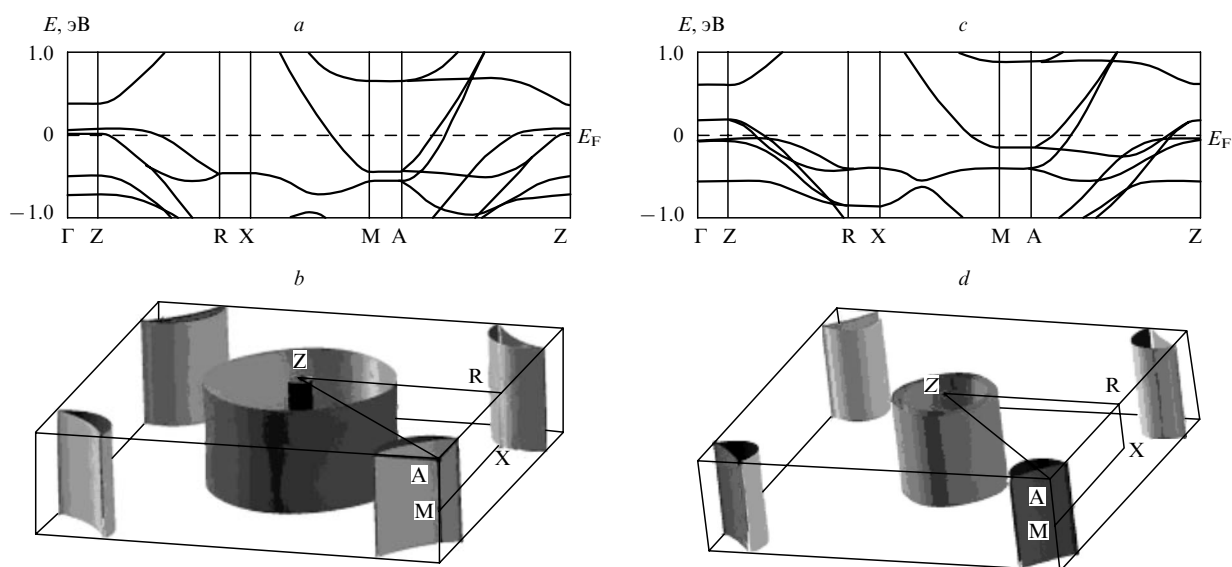


Рис. 9. Энергетические зоны вблизи уровня Ферми (a, c) и поверхности Ферми (b, d) для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (a, b) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (c, d).⁴⁸

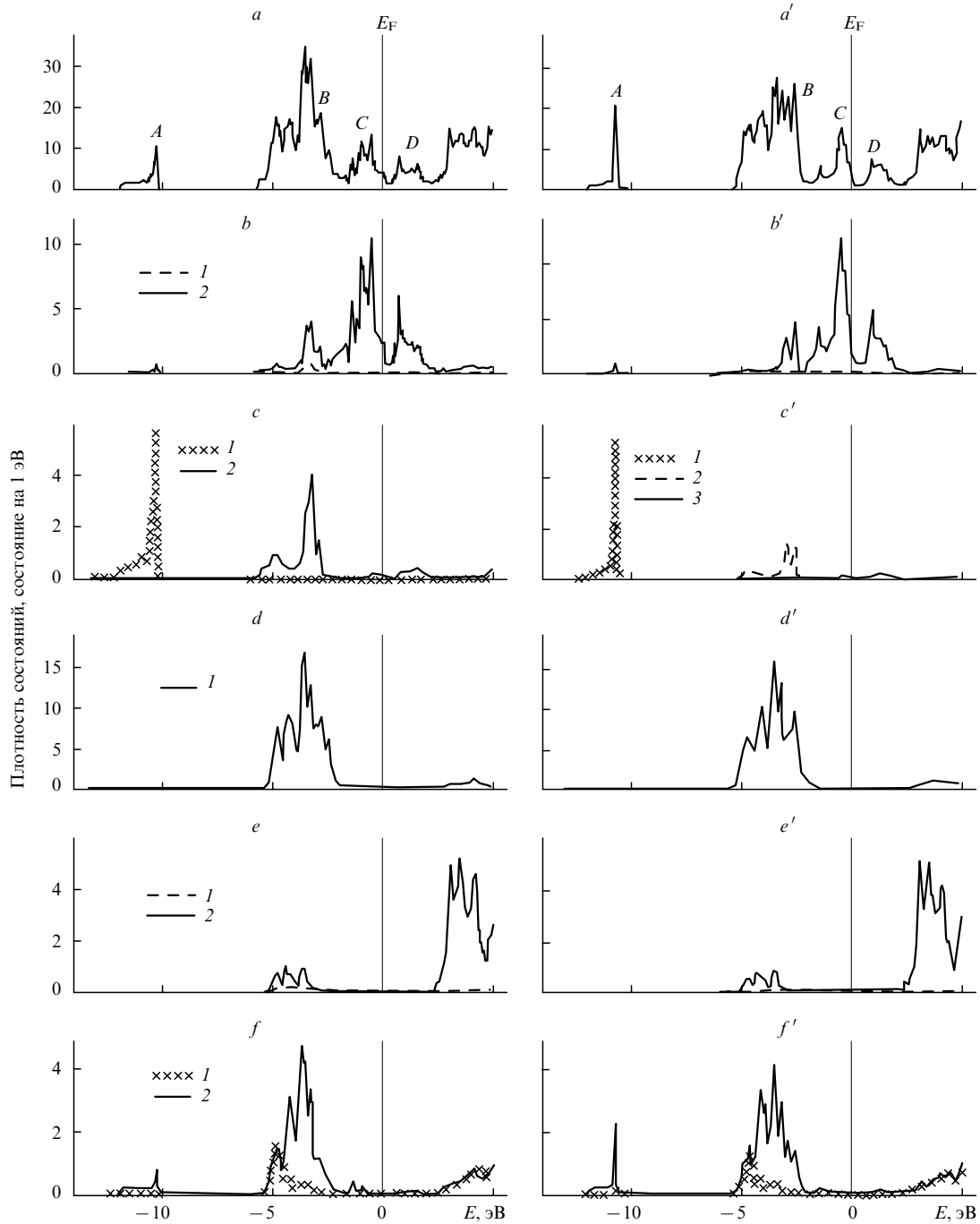


Рис. 10. Полные (a, a') и парциальные ($b-f, b'-f'$) плотности электронных состояний для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (слева) и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ (справа).⁴⁸
 b, b' : 1 — Fe4p, 2 — Fe3d; c, c' : 1 — P3s, 2 — P3p; d, d' : 1 — O2p; e, e' : 1 — Sc4p, 2 — Sc3d; f, f' : 1 — Sr5s, 2 — Sr5p.

листы — вдоль ее ребер (см. рис. 9). На примере этих фаз рассмотрим более подробно особенности распределения плотностей электронных состояний (ПЭС). Группа низкоэнергетических зон (полоса плотности состояний A , рис. 10), расположенных в интервале энергий от -12 до -10 эВ, ниже E_F образована в основном As4s(P3s)-состояниями. Следующая по энергии группа занятых зон (полоса B) располагается в интервале от -6 до -2 эВ и отделена от прифермиевских зон (полоса C) псевдощелью. Эта полоса имеет смешанный состав с участием состояний Fe3d,

As4p(P3p), Sc3d, O2p. С учетом распределения соответствующих атомов по блокам $[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]$ и $[\text{Fe}_2(\text{As,P})_2]$ эти состояния ответственны за образование ковалентных связей Fe—As(P) (в блоках $[\text{Fe}_2(\text{As,P})_2]$) и Sc—O (в блоках $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$) за счет гибридизации состояний Fe3d—As4p(P3p) и Sc3d—O2p соответственно.

Важно, что прифермиевская полоса C скандийсодержащих фаз 42226 образована исключительно состояниями блоков $[\text{Fe}_2(\text{As,P})_2]$, которые будут давать определяющий вклад в проводимость этих систем. Наоборот, валентные состоя-

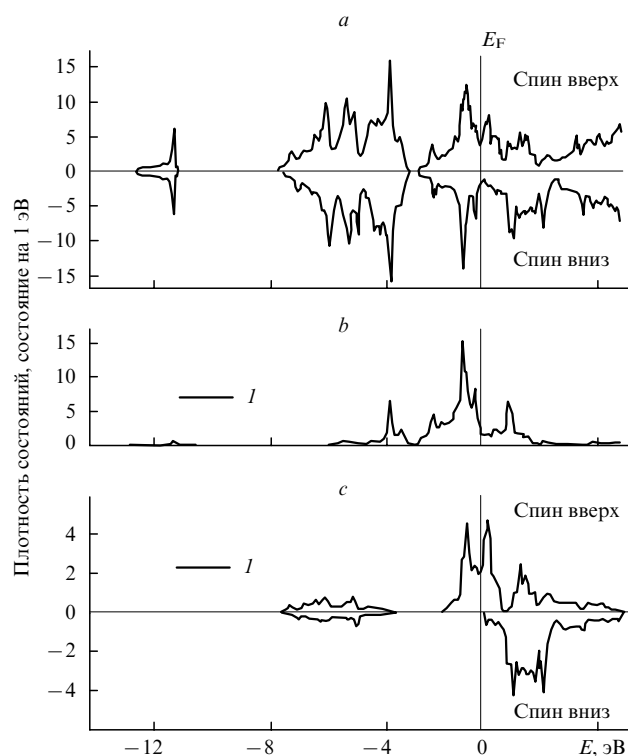


Рис. 11. Полная (a) и парциальные (b, c) плотности спиновых состояний атомов Fe и V для $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$.⁴⁹ b: I — Fe3d; c: I — V3d.

ния положительно заряженных блоков $[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]$ (резервуаров зарядов) в формировании прифермиевских зон практически не участвуют. Таким образом, фазы $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ можно описать⁴⁸ как системы, состоящие из проводящих блоков $[\text{Fe}_2(\text{As}, \text{P})_2]$, которые чередуются с изолирующими блоками $[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]$.

Как показали расчеты,^{24, 48–51} электронная структура фаз 42226 критическим образом зависит от типа атома переходного металла в блоках $[\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6]$. Так, уже частичное замещение в составе $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ атомов скандия на титан приводит⁵¹ к изменению свойств блоков: $[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]$ обладает свойствами изолятора, а $[\text{Sr}_4\text{ScTiO}_6]$ — свойствами металла; при этом система остается немагнитной. Еще более резкие изменения наступают (рис. 11) при введении в оксидные блоки атомов ванадия:⁴⁹ система становится магнитной, причем блоки $[\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6]$ принимают спиновую конфигурацию, характерную для полуметаллических магнетиков.⁵² Как известно,^{53, 54} такие системы характеризуются ненулевой плотностью носителей на уровне Ферми для одного направления проекции спина ($N_\uparrow(E_F) > 0$), но содержат запрещенную щель для противоположного направления проекции спина ($N_\downarrow(E_F) = 0$). Поэтому в идеальном случае для полуметаллических магнетиков поляризация спиновой плотности (P) на уровне Ферми

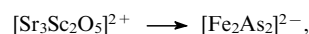
$$P = \frac{N_\uparrow(E_F) - N_\downarrow(E_F)}{N_\uparrow(E_F) + N_\downarrow(E_F)} = 1.$$

В результате проводимость полуметаллических магнетиков осуществляется по выделенным спиновым каналам, причем для них могут быть реализованы различные типы

магнитной структуры: ферро-, антиферро- и ферримагнитная.

Таким образом, согласно расчетам,^{24, 48–51} для фаз 42226 в зависимости от типа переходного металла M в блоках $[\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6]$ формируется уникальный ряд слоистых FeAs-материалов. Так, $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ составлен чередованием немагнитных металлического ($[\text{Fe}_2\text{As}_2]$) и изоляторного ($[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]$) блоков, для гипотетической фазы $\text{Sr}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ чередующиеся немагнитные блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Sr}_4\text{Ti}_2\text{O}_6]$ имеют металлический тип проводимости, $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ образован укладкой металлических немагнитных блоков $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ и блоков $[\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6]$ типа полуметаллического магнетика, и наконец, для $\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ блоки $[\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6]$ имеют тип магнитного металла.

В заключение рассмотрим некоторые особенности межатомных взаимодействий в фазах 32225 и 42226.^{47–51} С учетом формальной валентности атомов-компонентов и их распределения по структурным блокам, ионную формулу соединения $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ можно представить так $([\text{Sr}^{2+}]_3[\text{Sc}^{3+}]_2[\text{O}^{2-}]_5)^{2+}([\text{Fe}^{2+}]_2[\text{As}^{3-}]_2)^{2-}$. Аналогично, формальное зарядовое состояние элементов в блоках для фаз 42226 будет $([\text{Sr}^{2+}]_4[\text{M}^{3+}]_2[\text{O}^{2-}]_6)^{2+}([\text{Fe}^{2+}]_2[\text{As}^{3-}]_2)^{2-}$. Иными словами, в $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ происходит перенос заряда между блоками



блоки $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ играют роль резервуаров заряда, как и для фаз 42226, а также для фаз 1111, 122 и 111.^{55–62} Следовательно, ионные связи возникают как между разнородными атомами в каждом блоке, так и между соседними блоками. Численные расчеты для $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (в рамках схемы Бейдера⁶³) позволили оценить⁴⁷ эффективные заряды (Q) атомов и отдельных блоков. В частности, межслоевой зарядовый перенос между блоками $\Delta Q([\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5] \rightarrow [\text{Fe}_2\text{As}_2])$ много меньше величины, следующей из оценок по формальным валентностям атомов, и составляет ~ 0.31 е, что близко к аналогичным расчетным значениям ΔQ для других FeAs-сверхпроводников (табл. 5).

Однако если упомянутые ионные, а также металлические связи (Fe—Fe внутри слоев $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$, возникающие за счет делокализованных Fe3d-состояний в прифермиевской области) для $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ и фаз 1111, 122 и 111 оказываются подобными, то система ковалентных связей имеет ряд отличий. А именно, внутри слоев $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ образуются ковалентные связи Sc—O (за счет гибридизации состояний Sc3d—O2p), тогда как межслоевые ($[\text{Fe}_2\text{As}_2]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$) связи As—As, характерные для ряда других FeAs-сверхпроводни-

Таблица 5. Заряды молекулярных слоев (е) для $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$,⁴⁷ рассчитанных в рамках схемы Бейдера, в сравнении с аналогичными величинами для SrFeAsF и LaFeAsO.⁵⁹

$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$	LaFeAsO	SrFeAsF
+ 0.534/+ 0.415 (Sr); ^a	1.115 (La);	+ 0.465 (Sr);
+ 1.754 (Fe);	1.772 (Fe);	+ 1.741 (Fe);
– 2.055 (As);	– 2.113 (As);	– 2.050 (As);
+ 1.071 (Sc);	– 0.724 (O)	– 0.157 (F)
– 0.612/– 0.603 (O) ^a		
+ 0.301 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$	+ 0.391 [LaO]	+ 0.280 [SrF]
– 0.301 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$	– 0.391 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$	– 0.280 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$

^a Для структурно неэквивалентных атомов.

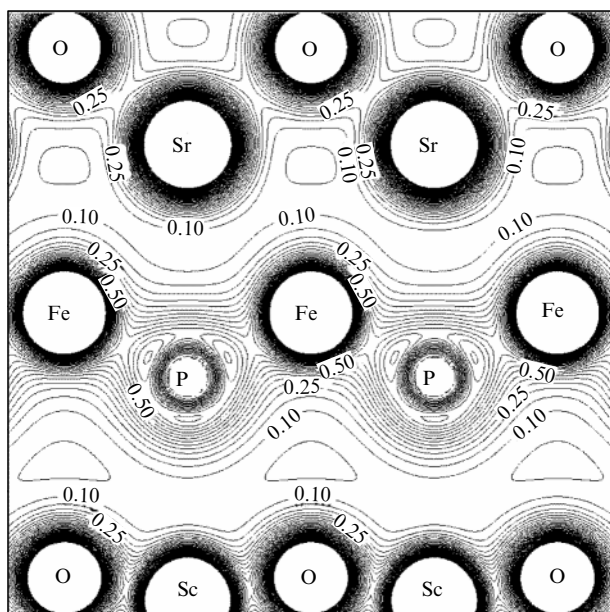


Рис. 12. Распределение зарядовой плотности ($e \cdot \text{\AA}^3$) для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ в плоскости сечения (100).⁴⁸

ков,⁶² отсутствуют вследствие значительного пространственного разделения этих блоков в структуре $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$.

Таким образом, на основании расчетов^{47–51} можно заключить, что фазы 32225 и 42226 имеют сложную систему анизотропных межатомных связей: внутри блоков $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ и оксидных блоков формируются смешанные ковалентно-ионно-металлические связи. Между собой эти блоки связаны преимущественно ионными взаимодействиями, что наглядно прослеживается, например, на карте зарядовой плотности $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (рис. 12). С учетом сказанного, фазы 32225 и 42226 можно описать как ионные металлы.

V. Заключение

В качестве первых итогов исследований нового семейства открытых в 2009 г. сверхпроводников — слоистых пятикомпонентных оксиниктидов переходных металлов — укажем следующие.

Наряду с очевидными элементами сходства фаз 32225 и 42226 с ранее известными FeAs-сверхпроводниками (слоистая кристаллическая структура, включающая проводящие блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$, резко анизотропный тип проводимости и ряд других^{2–5}) представители семейства новых пятикомпонентных фаз демонстрируют ряд важных особенностей:

- не содержат в своем составе атомов щелочных или f-металлов;

- проводящие блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ отстоят друг от друга на экстремально большие расстояния — от ~ 13.4 до $15.5 \text{ \AA}$;

- переход в сверхпроводящее состояние может быть достигнут в результате частичного замещения атомов переходных металлов в оксидных блоках на атомы других d- или щелочноземельных металлов;

- для ряда фаз 42226 обнаружена сверхпроводимость без допирования; в таких фазах отсутствуют известные для обычных FeAs-сверхпроводников предварительные предположения возникновения сверхпроводимости: антиферромагнитный порядок и фазовые структурные переходы;

- для $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ зафиксирована критическая температура $T_c \approx 17 \text{ K}$, которая в настоящее время является максимальной среди всех известных фосфорсодержащих аналогов FeAs-сверхпроводников, а $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ имеет $T_c \approx 37 \text{ K}$, что также является рекордным значением среди всех известных недопированных FeAs-систем;

- в отличие от фаз 1111, 122 и 111, имеющих единый тип электронного строения структурных блоков (металлоподобные слои $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$, чередующиеся с блоками (резервуарами заряда) изоляторного типа), пятикомпонентные фазы 42226 представляют разнообразными гибридные электронные структуры из блоков $[\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6]/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$. В зависимости от типа переходного металла М эти гибриды могут представлять собой: изолятор/металл ($\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$), металл/металл ($\text{Sr}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$), магнитный полуметалл/металл ($\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$) или магнитный металл/металл ($\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$). Вероятно, подобные гибридные структуры могут формироваться и в семействе родственных фаз 32225.

Указанные отличия свойств фаз 32225 и 42226 от ранее известных FeAs-сверхпроводников, несомненно, будут важны при дальнейшем развитии представлений о механизмах сверхпроводимости в железосодержащих материалах. Кроме того, гораздо более богатый химический состав структурных блоков фаз 32225 и 42226 (содержащих, в частности, переходные металлы, которые могут проявлять переменную валентность) открывает множество способов тонкой настройки их свойств, что привлечет внимание исследователей к этой новой группе систем.

В заключение, опираясь на опыт предыдущих исследований FeAs-сверхпроводников,^{2–5} можно указать направления ближайших исследований этого интересного семейства материалов. В области синтеза одной из основных задач представляется разработка методов получения монокристаллических образцов для исследований анизотропии физических свойств. Кроме того, необходимы систематические работы по получению образцов, допированных по различным подрешеткам (блокам $[\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6]/([\text{Sr}_3\text{M}_2\text{O}_3])/[\text{Fe}_2\text{As}_2]$), а также образцов с контролируемой нестехиометрией по кислороду. Это позволит детально изучить роль электронного и(или) дырочного допирования.

Наибольший интерес представляют исследования деталей структурных и магнитных характеристик в корреляции со сверхпроводящими параметрами. Мало изучено влияние барической обработки на свойства пятикомпонентных оксиниктидов. К важнейшим вопросам относится выяснение роли электронных корреляций в формировании тонких особенностей электронных и магнитных характеристик этих фаз.

Несомненно, огромный опыт исследований родственных FeAs-сверхпроводников, накопленный за последний период, дает все основания ожидать успешного решения указанных проблем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00946). Автор благодарит кандидата физико-математических наук И.Р.Шейна, в соавторстве с которым были выполнены работы по изучению электронной структуры новых фаз, за полезные обсуждения материала обзора.

Литература

1. Y.Kamihara, T.Watanabe, M.Hirano, H.Hosono. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3296 (2008)
2. М.В.Садовский. *Успехи физ. наук*, **178**, 1243 (2008)
3. А.Л.Ивановский. *Успехи физ. наук*, **178**, 1272 (2008)

4. Ю.А.Изюмов, Э.З.Курмаев. *Успехи физ. наук*, **178**, 1307 (2008)
5. Ю.А.Изюмов, Э.З.Курмаев. *Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений*. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Москва; Ижевск, 2009
6. X.Zhu, F.Han, G.Mu, B.Zeng, P.Cheng, B.Shen, H.H.Wen. *Phys. Rev. B*, **79**, 024516 (2009)
7. Z.Ren, W.Lu, J.Yang, W.Yi, X.L.Shen, Z.C.Li, G.C.Che, X.L.Dong, L.L.Sun, F.Zhou, Z.X.Zhao. *Chin. Phys. Lett.*, **25**, 2215 (2008)
8. C.Wang, L.Li, S.Chi, Z.Zhu, Z.Ren, Y.Li, Y.Wang, X.Lin, Y.Luo, S.Jiang, X.Xu, G.Cao, Z.Xu. *Europhys. Lett.*, **83**, 67006 (2008)
9. M.Rotter, M.Tegel, D.Johrendt, I.Schellenberg, R.Poettgen. *Phys. Rev. B*, **78**, 020503R (2008)
10. M.Rotter, M.Tegel, D.Johrendt. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 107006 (2008)
11. K.Sasmal, B.Lv, B.Lorenz, A.M.Guloy, F.Chen, Y.Y.Xue, C.W.Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 107007 (2008)
12. X.C.Wang, Q.Q.Liu, Y.X.Lv, W.B.Gao, L.X.Yang, R.C.Yu, F.Y.Li, C.Q.Jin. *Solid State Commun.*, **148**, 538 (2008)
13. J.H.Tapp, B.Lv, K.Sasmal, B.Lorenz, P.C.W.Cu, A.M.Guloy. *Phys. Rev. B*, **78**, 060505R (2008)
14. J.C.Hsu, J.Y.Luo, K.W.Yeh, T.K.Chen, T.W.Huang, P.M.Wu, Y.C.Lee, Y.L.Huang, Y.Y.Chu, D.C.Yan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 14262 (2008)
15. M.Tegel, I.Schellenberg, F.Hummel, R.Pöttgen, D.Johrendt. *Z. Naturforsch. A*, **64**, 815 (2009)
16. Y.L.Xie, R.H.Liu, T.Wu, G.Wu, Y.A.Song, D.Tan, X.F.Wang, H.Chen, J.J.Ying, Y.J.Yan, Q.J.Li, X.H.Chen. *Eur. Phys. Lett.*, **86**, 57007 (2009)
17. H.Ogino, Y.Katsura, S.Horii, K.Kishio, J.Shimoyama. *Supercond. Sci. Technol.*, **22**, 085001 (2009)
18. G.F.Chen, T.L.Xia, H.X.Yang, J.Q.Li, P.Zheng, J.L.Luo, N.L.Wang. *Supercond. Sci. Technol.*, **22**, 072001 (2009)
19. X.Zhu, F.Han, G.Mu, P.Cheng, B.Shen, B.Zeng, H.H.Wen. *Sci. China. Ser. G*, **52**, 1876 (2009)
20. X.Zhu, F.Han, G.Mu, P.Cheng, B.Shen, B.Zeng, H.H.Wen. *Phys. Rev. B*, **79**, 220512R (2009)
21. A.Pal, A.Vajpayee, R.S.Meena, H.Kishan, V.P.S.Awana. *J. Supercond. Novel Magnet.*, **22**, 619 (2009)
22. H.Ogino, Y.Matsumura, Y.Katsura, K.Ushiyama, S.Horii, K.Kishio, J.Shimoyama. *Supercond. Sci. Technol.*, **22**, 075008 (2009)
23. Y.Matsumura, H.Ogino, S.Horii, Y.Katsura, K.Kishio, J.Shimoyama. *Appl. Phys. Express*, **2**, 063007 (2009)
24. M.Tegel, F.Hummel, S.Lackner, I.Schellenberg, R.Pöttgen, D.Johrendt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635**, 2242 (2009)
25. S.Sato, H.Ogino, N.Kawaguchi, Y.Katsura, K.Kishio, J.Shimoyama. DOI: arXiv:cond-mat/0909.2945
26. E.Makovicky, Z.Johan, S.Kapur-Moller. *Neues Jahrb. Mineral., — Abh.*, **138**, 122 (1980)
27. W.J.Zhu, P.H.Hor. *J. Solid State Chem.*, **134**, 128 (1997)
28. W.J.Zhu, P.H.Hor. *Inorg. Chem.*, **36**, 3576 (1997)
29. R.E.Baumbach, J.J.Hamlin, L.Shu, D.A.Zocco, N.M.Crisosto, M.B.Maple. *New J. Phys.*, **11**, 025018 (2009)
30. M.Tegel, D.Bichler, D.Johrendt. *Solid State Sci.*, **10**, 193 (2008)
31. S.Lebègue. *Phys. Rev. B*, **75**, 35110 (2007)
32. Y.Kamihara, M.Hirano, H.Yanagi, T.Kamiya, Y.Saitoh, E.Ikenaga, K.Kobayashi, H.Hosono. *Phys. Rev. B*, **77**, 214515 (2008)
33. W.B.Zhang, X.B.Xiao, W.Y.Yu, N.Wang, B.Y.Tang. *Phys. Rev. B*, **77**, 214513 (2008)
34. A.Subedi, D.J.Singh, M.H.Du. *Phys. Rev. B*, **78**, 060506 (2008)
35. H.Yanagi, R.Kawamura, T.Kamiya, Y.Kamihara, M.Hirano, T.Nakamura, H.Osawa, H.Hosono. *Phys. Rev. B*, **77**, 224431 (2008)
36. A.S.Sefat, M.A.McGuire, R.Jin, B.C.Sales, D.Mandrus, L.M.D.Cranswick, P.W.Stephens, K.H.Stone. *Phys. Rev. B*, **78**, 104505 (2008)
37. H.Kotegawa, T.Kawazoe, H.Tou, K.Murata, H.Ogino, K.Kishio, J.Shimoyama. *J. Phys. Soc. Jap.*, **78**, 083702 (2009)
38. X.Zhu, H.Yang, L.Fang, G.Mu, H.H.Wen. *Supercond. Sci. Technol.*, **21**, 105001 (2008)
39. G.Mu, B.Zeng, X.Zhu, F.Han, P.Cheng, B.Shen, H.H.Wen. *Phys. Rev. B*, **79**, 104501 (2009)
40. Z.Wang, H.Q.Luo, C.Ren, H.H.Wen. *Phys. Rev. B*, **78**, 140501R (2008)
41. N.R.Werthamer, E.Helfand, P.Hohenberg. *Phys. Rev.*, **147**, 295 (1966)
42. S.Kitao, Y.Kobayashi, S.Higashitaniguchi, M.Saito, Y.Kamihara, M.Hirano, T.Mitsui, H.Hosono, M.Seto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 103706 (2008)
43. H.H.Klauss, H.H.Luetkens, R.Klingeler, C.Hess, F.J.Litterst, M.Kraken, M.M.Korshunov, I.Eremin, S.L.Drechsler, R.Khasanov, A.Amato, J.Hamann-Borrero, N.Leps, A.Kondrat, G.Behr, J.Werner, B.Buchner. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 077005 (2008)
44. M.Tegel, I.Schellenberg, R.Poettgen, D.Johrendt. *Z. Naturforsch. B*, **63**, 1057 (2008)
45. M.Tegel, M.Rotter, V.Weiss, F.Schappacher, R.Poettgen, D.Johrendt. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 452201 (2008)
46. M.Rotter, M.Tegel, D.Johrendt, I.Schellenberg, W.Hermes, R.Poettgen. *Phys. Rev. B*, **78**, 020503 (2008)
47. И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **89**, 40 (2009)
48. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Phys. Rev. B*, **79**, 245115 (2009)
49. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *J. Supercond. Novel Magnet.*, **22**, 613 (2009)
50. K.W.Lee, W.E.Pickett. *Phys. Rev.*, **80**, 144522 (2009)
51. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Central Eur. J. Phys.*, (2010); DOI:10.247/s11534-009-0120-y
52. R.A.De Groot, F.M.Mueller, P.G.Vanengen, H.J.Buschov. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2024 (1983)
53. В.Ю.Ирхин, М.И.Кацнельсон. *Успехи физ. наук*, **164**, 705 (1994)
54. А.Л.Ивановский. *Успехи физ. наук*, **177**, 1087 (2007)
55. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Scr. Mater.*, **59**, 1099 (2008)
56. I.R.Shein, V.L.Kozhevnikov, A.L.Ivanovskii. *Phys. Rev. B*, **78**, 104519 (2008)
57. И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **88**, 115 (2008)
58. И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **88**, 378 (2008)
59. И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **88**, 781 (2008)
60. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Physica C*, **469**, 15 (2009)
61. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Phys. Rev. B*, **79**, 054510 (2009)
62. И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **50**, 540 (2009)
63. R.F.W.Bader. *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, International Series of Monographs on Chemistry. Clarendon Press, Oxford, 1990

NEW SUPERCONDUCTORS BASED ON FIVE-COMPONENT TRANSITION METAL OXYPNICTIDES

A.L.Ivanovskii

Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

91, Ul. Pervomaiskaya, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374–4495

The review deals with the chemistry of layered five-component transition metal oxypnictides $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ etc., discovered in 2009, which form a new family of so-called phases 32225 and 42226 and are promising materials for the search for new high-temperature semiconductors. The routes of synthesis are outlined, features of the crystal structure, physicochemical properties and electronic structure and chemical bonding models for these phases are discussed.

Bibliography — 63 references.

Received 17th July 2009