<u>ΥCΠΕΧИ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Высокотемпературная сверхпроводимость в слоистых соединениях на основе железа*

М.В. Садовский

Представлен обзор основных экспериментальных данных по новому классу высокотемпературных сверхпроводников — слоистым соединениям на основе железа типа REOFeAs (RE = La, Ce, Nd, Pr, Sm, ...), AFe_2As_2 (A = Ba, Sr, ...), AFeAs (A = Li, ...) u FeSe(Te). Обсуждаются структура их электронного спектра, включая роль корреляций, спектр u роль коллективных возбуждений (фононы, спиновые волны), а также основные модели, описывающие возможные типы магнитного упорядочения u куперовского спаривания в этих соединениях.

PACS numbers: 74.20.-z, 74.25.-q, 74.62.-c, 74.70.-b

От редколлегии. Произошло замечательное открытие, работы ведутся чрезвычайно активно. Речь идет о новом классе сверхпроводников. В связи с этим редакция заказала одному из членов редколлегии (М.В. Садовскому) обзор по новым сверхпроводникам. Однако во время его подготовки в редакцию поступили еще два обзора на ту же тему (А.И. Ивановского и Ю.А. Изюмова, Э.З. Курмаева). Столкнувшись с таким неожиданным проявлением активности в этой области, и ввиду ее очевидной важности, редколлегия приняла неординарное решение — опубликовать все три обзора в одном номере $Y\Phi H$, тем более, что авторы излагают несколько различные точки зрения на физику новых сверхпроводников. Представляется, что такое решение поможет читателям лучше разобраться в этом новом направлении исследований. В то же время данное решение представляется исключительным и оправданным только важностью развития исследований в этой области.

В.Л. Гинзбург

Содержание

1. Введение (1243).

1.1. Особенности высокотемпературной сверхпроводимости оксидов меди. 1.2. Другие сверхпроводники с необычными свойствами.

 Основные экспериментальные данные по новым сверхпроводникам (1245).

2.1. Электрические свойства и сверхпроводимость. 2.2. Кристаллическая структура и анизотропия свойств. 2.3. Магнитная

М.В. Садовский. Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена 106, 620016 Екатеринбург, Российская Федерация Тел. (343) 267-87-86. Факс (343) 267-87-94 E-mail: sadovski@iep.uran.ru

Статья заказана редколлегией 31 мая 2008 г., поступила 31 октября 2008 г.

структура и фазовая диаграмма. 2.4. Теплоемкость. 2.5. Ядерный магнитный резонанс (ядерный квадрупольный резонанс) и туннельная спектроскопия. 2.6. Оптические свойства. 2.7. Фононы и спиновые возбуждения: нейтронная спектроскопия. 2.8. Другие эксперименты.

3. Электронный спектр и магнетизм (1257).

3.1. Зонная структура (LDA). 3.2. "Минимальная" модель.
3.3. Фотоэмиссия с угловым разрешением (ARPES). 3.4. Роль корреляций (LDA + DMFT). 3.5. Спиновое упорядочение: локализованные или коллективизированные спины?

- Механизмы и типы спаривания (1265).
 4.1. Многозонная сверхпроводимость. 4.2. Электрон-фононный механизм. 4.3. Магнитные флуктуации.
- 5. Заключение: конец монополии купратов (1268).

Список литературы (1269).

1. Введение

Открытие более 20 лет назад высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах меди [1] вызвало чрезвычайный интерес и привело к публикации нескольких тысяч экспериментальных и теоретических работ. На страницах $\mathcal{Y}\Phi H$ за эти годы был опубликован целый ряд обзоров, посвященных различным аспектам сверхпроводимости в купратах и перспективам дальнейшего прогресса в повышении температуры сверхпроводящего перехода T_c , появившихся как сразу после этого открытия [2–4], так и значительно позднее [5–10]. Физике высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и ряду новых необычных сверхпроводников посвящен целый ряд индивидуальных и коллективных монографий [11–14].

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812b.1243

^{*} Обзор представляет собой расширенное содержание одноименного доклада на специальном заседании редакционной коллегии журнала *Vcnexu физических наук*, приуроченном к 90-летию журнала *VФH* и 50-летию выхода английской версии (устный выпуск журнала *VФH*), состоявшемся 19 ноября 2008 г. (*Примеч. ред.*)

К сожалению, несмотря на эти беспрецедентные усилия исследователей во всем мире, физическая природа высокотемпературной сверхпроводимости в купратах до сих пор до конца не понята. Основные трудности здесь связаны с существенной ролью межэлектронных корреляций — по мнению большинства авторов купраты являются сильнокоррелированными системами, что приводит к аномалиям их нормального состояния (неприменимость теории ферми-жидкости) и довольно широкому спектру возможностей для объяснения микроскопических механизмов сверхпроводимости — от достаточно традиционных [6, 9] до довольно экзотических [12].

В связи с этим огромный интерес вызвало открытие в начале 2008 г. нового класса высокотемпературных сверхпроводников — слоистых соединений на основе железа [15]. Это открытие нарушило "монополию" купратов в физике ВТСП-соединений и вселило новые надежды как на дальнейший прогресс в синтезе перспективных высокотемпературных сверхпроводников, так и на более глубокое теоретическое понимание механизмов ВТСП. Естественно, что непосредственное сравнение сверхпроводимости в купратах и новых сверхпроводниках на основе железа обещает выявление общих особенностей этих систем, существенных для получения высоких значений Т_с, одновременно с выявлением различий и свойств, не существенных для высокотемпературной сверхпроводимости и фактически затрудняющих теоретическое понимание этого явления.

Целью настоящего обзора является краткое введение в физику новых сверхпроводников на основе слоистых соединений железа и сопоставление их свойств с хорошо установленными фактами относительно ВТСП в оксидах меди. Прогресс экспериментальных и теоретических исследований в этой области весьма впечатляющ и быстр, так что предлагаемый читателю обзор ни в коей мере не является исчерпывающим¹. Тем не менее автор надеется, что данный обзор может послужить элементарным введением в эту новую область исследований и облегчить дальнейшее, более углубленное изучение оригинальной литературы.

1.1. Особенности высокотемпературной сверхпроводимости оксидов меди

Сейчас известны десятки ВТСП-соединений на основе оксидов меди с температурой сверхпроводящего перехода T_c , превышающей 24 К [16]. В таблице 1 мы приводим критические температуры для ряда наиболее "популярных" купратов.

Более чем двадцатилетний опыт исследований этих систем привел к достаточно глубокому пониманию природы сверхпроводимости в них. Ясно, например, что ВТСП в купратах не связана с какой-то "принципиально новой" физикой, как-то отличающей их от других сверхпроводников, сверхтекучих ферми-жидкостей типа He³,

Таблица 1.	Температуры	сверхпроводящего	перехо-
да в оксида	ах меди		

Соединение*	<i>T</i> _c , К	
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	134	
$YBa_2Cu_3O_7$	92	
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ Lat s2Sr0.17CuO4	89 37	
$Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$	24	
* Под давлением $T_{\rm c}$ соединения HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ} достигает величин ~ 150 К.		

нуклонов в атомных ядрах или ядерной материи в нейтронных звездах, активно изучаемых сейчас разреженных ферми-газов с куперовским спариванием или даже от кварков с их предполагаемой "цветовой" сверхпроводимостью.

В связи с этим перечислим, что точно известно о ВТСП-купратах:

• Природа сверхпроводимости в купратах определяется куперовским спариванием.

1. В купратах осуществляется анизотропное спаривание d-типа, так что энергетическая щель имеет нули на поверхности Ферми: $\Delta \cos 2\phi$, где ϕ — полярный угол, определяющий направление импульса в двумерной зоне Бриллюэна.

2. Размер куперовских пар (длина когерентности при температуре T = 0) относительно мал: $\xi_0 \sim (5-10)a$, где a — постоянная решетки в плоскости CuO₂.

 В купратах имеется достаточно хорошо определенная (по крайней мере, в части зоны Бриллюэна) поверхность Ферми, в этом смысле они являются металлами.

 Однако соответствующие стехиометрические соединения являются антиферромагнитными диэлектриками — сверхпроводимость реализуется вблизи моттовского фазового перехода металл – диэлектрик (по составу), вызываемого сильными электронными корреляциями.

• Наблюдается сильная анизотропия всех электронных свойств — проводимость (и сверхпроводимость) осуществляется в основном в слоях CuO₂ (квазидвумерие!).

В то же время многое остается непонятным. Соответственно можно перечислить, что до сих пор неизвестно о ВТСП-оксидах:

• Механизм куперовского спаривания ("клей", обеспечивающий образование пар).

Варианты возможных механизмов:

1. Электрон-фононный.

2. Спин-флуктуационный.

3. Обменный — RVB (resonating valence bonds), подход на основе SO(5)-симметрии и более "экзотические" варианты.

• Природа нормального состояния.

1. Применима ли теория ферми-жидкости Ландау?

2. Или же реализуется некий усложненный вариант, например "маргинальная" или "плохая" ферми-жид-кость?

 Возможен и принципиально отличный от теории ферми-жидкости вариант теории латтинжеровской жидкости.

4. Остается загадочной природа псевдощелевого состояния.

5. Не до конца понятна роль внутреннего беспорядка и локальных неоднородностей.

¹ Достаточно сказать, что в течение первых шести месяцев изучения новых сверхпроводников опубликовано около 600 оригинальных статей (препринтов). Разумеется, в данном обзоре не представляется возможным даже простое цитирование всех этих работ, а выбор ссылок является достаточно субъективным. Автор заранее приносит извинения всем авторам важных работ, оставшихся за пределами библиографии данного обзора, что неизбежно связано с ограничениями объема обзора и недостаточной информированностью автора.

Разумеется, здесь наблюдается непрерывный, хотя и медленный, прогресс. Например, большинство исследователей склоняется к мнению об определяющей роли спин-флуктуационного (нефононного) механизма спаривания. Псевдощелевое состояние все чаще связывается с флуктуациями конкурирующего (со сверхпроводимостью) параметра порядка (антиферромагнитного или зарядового) [7, 17, 18]. Ферми-жидкостное описание, повидимому, вполне применимо в значительной части зоны Бриллюэна, где поверхность Ферми остается "неразрушенной" псевдощелевыми флуктуациями. Однако единство мнений в ВТСП-сообществе пока отсутствует, что, несомненно, связано со сложной природой этих систем, обусловленной, прежде всего, сильными межэлектронными корреляциями, которые эту природу определяют и затрудняют теоретическое понимание. Именно поэтому открытие нового класса ВТСП-соединений вселяет определенные надежды — появляется возможность изучения высокотемпературной сверхпроводимости в существенно отличных системах, где часть из перечисленных трудностей может просто отсутствовать.

1.2. Другие сверхпроводники с необычными свойствами

Разумеется, в течение всех лет, прошедших после открытия ВТСП в купратах, не прекращались поиски новых соединений с высокими температурами сверхпроводящего перехода. Ряд систем, полученных на этом пути, перечислен в табл. 2.

Таблица 2. Температуры сверхпроводящего перехода в некоторых "необычных" сверхпроводниках

Соединение	<i>Т</i> _с , К
MgB_2	39
$RbCs_2C_{60}$	33
K_3C_{60}	19
Sr_2RuO_4	1,5

Несмотря на несомненный интерес с точки зрения физики и необычные свойства некоторых из этих систем, существенного прогресса достигнуто не было. Прежде всего, это связано с тем обстоятельством, что перечисленные в табл. 2 соединения в некотором смысле являются "исключительными" — ни одно из них не образует обширного класса соединений с возможностью широкого изменения свойств (параметров), подобного купратам. Поэтому все они были подробно исследованы, природа сверхпроводимости в них была детально выяснена — итоги исследований можно найти в соответствующих обзорах [19-23]. Однако проведенные на этих системах исследования мало что прибавили к нашему пониманию сверхпроводимости купратов. До настоящего времени купраты сохраняли "монополию" на принадлежность к "настоящим" ВТСП-материалам с многообещающими перспективами дальнейших исследований: именно среди них проводился поиск соединений с более высокими Тс и преимущественно купраты рассматривались с точки зрения практических применений².

2. Основные экспериментальные данные по новым сверхпроводникам

2.1. Электрические свойства и сверхпроводимость

2.1.1. Система *RE*OFeAs (*RE* = La, Ce, Pr, Nd, Sm, ...). Открытию сверхпроводимости с $T_{\rm c} = 26$ К в системе LaO_{1-x} F_x FeAs (x = 0.05 - 0.12) [15] предшествовало изучение электрических свойств целого ряда оксипниктидов типа LaOMPn (M = Mn, Fe, Co, Ni и Pn = P, As), сопровождавшееся открытием сверхпроводимости в LaOFeP с $T_{\rm c} \sim 5$ К [24] и LaONiP с $T_{\rm c} \sim 3$ К [25] и не вызвавшее особого интереса в ВТСП-сообществе. Ситуация резко изменилась после появления работы [15], когда в течение очень короткого периода появилось множество работ (см., например, [26-35]), в которых это открытие было подтверждено, а замена лантана рядом других редкоземельных элементов, в соответствии с простой химической формулой $(RE)^{+3}O^{-2}Fe^{+2}As^{-3}$, привела более чем к двукратному повышению T_c — до величин порядка 55 К в системах на основе NdOFeAs и SmO-FeAs, где осуществлялось электронное легирование с помощью добавок фтора или создания дефицита по кислороду, а дырочное легирование — посредством частичной замены редкоземельного элемента (например, La атомом Sr) [36]. Отметим также работу [37], в которой рекордно высокие значения $T_{\rm c} \sim 55~{\rm K}$ были достигнуты частичной заменой Gd в GdOFeAs атомами Th, что, по мнению авторов, соответствовало электронному легированию. В этих первых работах были проведены измерения на поликристаллических образцах различных электрических и термодинамических свойств новых сверхпроводников.

На рисунке 1а, взятом из работы [33], показаны типичные температурные зависимости электросопротивления в различных соединениях типа REOFeAs. Видно, что Т_с большинства этих соединений находится в интервале 40-50 К, тогда как система LaOFeAs несколько выпадает из этого ряда, характеризуясь существенно более низкой температурой перехода (~ 25 К). В связи с этим отметим работу [34], в которой сообщается о синтезе этой системы под высоким давлением, в результате которого были получены образцы с Т_с (определенной по началу сверхпроводящего перехода) порядка 41 К. В работе [38] аналогичное повышение T_c в LaOFeAs было достигнуто приложением давления ~ 4 ГПа. Возможно, впрочем, что это характерно только для систем на основе La, причем с дальнейшим возрастанием давления T_c уменьшается, а в других системах (например, на основе Се) $T_{\rm c}$ понижается под давлением с самого начала (см., например, [39, 40]).

Во многих работах повышение T_c , вызываемое заменой La другими редкоземельными элементами (с меньшим ионным радиусом), часто приписывается "химическому" давлению, что иллюстрируется, например, качественной зависимостью T_c от постоянной решетки, представленной на рис. 1б [33]. В то же время из рис. 1в, взятого из той же работы, видно, что сжатие решетки ведет к возрастанию T_c только до определенного предела, после чего T_c уменьшается (ср. с упомянутыми выше данными экспериментов под высоким давлением).

В более широком температурном интервале типичное температурное поведение электросопротивления на примере системы $CeO_{1-x}F_xFeAs$ показано на рис. 2а, взятом

² Разумеется, когда речь идет о практических применениях, не следует недооценивать перспективы использования системы MgB₂.



Рис. 1. (а) Поведение электросопротивления в системе *RE*OFeAs (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) вблизи сверхпроводящего (СП) перехода. (б, в) Зависимость T_c (начало перехода) от величины постоянной решетки [33].



Рис. 2. (а) Температурное поведение электросопротивления в системе $CeO_{1-x}F_xFeAs$ для разных составов *x*, указанных на графике. (б) Фазовая диаграмма, показывающая область существования сверхпроводимости и концентрационную зависимость высокотемпературной аномалии T_{max} сопротивления, ассоциируемой с SDW-переходом [30].

из работы [30]. Видно, что вплоть до самых низких температур исходной системе CeOFeAs свойственно металлическое поведение сопротивления, имеющего характерную аномалию в окрестности $T \sim 145$ К и резко падающего при более низкой температуре. Металлический характер исходных систем REOFeAs контрастирует с диэлектрическим характером стехиометрических купратов. После легирования, например, фтором величина сопротивления падает, аномалия переходит в область более низких температур и становится менее выраженной, исчезая при более высоких степенях легирования, при которых возникает сверхпроводимость. Наибольшее значение $T_c = 41$ К получается при x = 0,16; общий вид фазовой диаграммы по концентрации F показан на рис. 26. Высокотемпературная аномалия электросопротивления исходной и слаболегированной систем в большинстве работ приписывается структурному фазовому переходу и (или) последующему переходу в состояние с волной спиновой плотности (SDW), разрушение которого при легировании связывается с нарушением условий "нестинга" поверхностей Ферми (см. ниже). Такое поведение сопротивления является типичным и наблюдается во всех системах типа REOFeAs (см., например, [32]), которые для краткости часто стали именовать системами типа 1111.

Фактически к этому же классу относятся и недавно синтезированные соединения типа Sr(Ca)FFeAs [41, 42]. Здесь также наблюдается характерная SDW-аномалия сопротивления в окрестности T = 175 К. Последующее

легирование этой системы Со привело к появлению сверхпроводящего перехода с $T_c \sim 5$ К [43], а в системе типа Sr_{1-x}La_xFFeAs получен сверхпроводящий переход с $T_c = 36$ К [44].

2.1.2. Система AFe_2As_2 (A = Ba, Sr, ...). Более простой (в структурном и химическом отношении) тип сверхпроводников на основе железа был открыт в работе [45], где было получено соединение $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, в котором при x = 0,4 обнаружена сверхпроводимость с $T_c = 38$ К. Соответствующие данные по температурной зависимости электросопротивления приведены на рис. 3 [45].

В исходном соединении BaFe₂As₂ температурная зависимость сопротивления демонстрирует типично металлическое поведение с характерной аномалией в окрестности $T \sim 140$ K, которая связывается с переходом в состояние с волной спиновой плотности и структурным фазовым переходом (см. ниже). В соответствии с простой химической формулой Ba⁺² (Fe⁺²)₂ (As⁻³)₂ частичная замена Ba⁺² ионом K⁺¹ представляет собой дырочное легирование, которое подавляет SDW-переход и приводит к возникновению сверхпроводимости в некотором интервале концентраций. Эти результаты, очевидно, вполне аналогичны приведенным выше для систем типа *RE*OFeAs (1111).

В работе [46] получено аналогичное поведение в системе $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ с максимальной $T_c \sim 38$ K, а в работе [47] изучены системы типа AFe_2As_2 с A = K, Ca, K/Sr, Ca/Sr, в которых посредством электронного леги-



Рис. 3. Температурное поведение электросопротивления в системе $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ для разных составов по *x*, указанных на графике [45].

рования Sr систем с A = K и A = Cs была достигнута $T_c \sim 37$ K с последующим переходом системы в состояние с SDW. Эти ВТСП-системы нового типа на основе Fe для краткости иногда именуются системами 122.

Отметим интересную работу [48], в которой сверхпроводимость с T_c до 29 К получена в исходных (нелегированных) соединениях BaFe₂As₂ и SrFe₂As₂ под давлением, причем в ограниченной области давлений. Сверхпроводимость возникает также и при электронном легировании этих систем, например, Со [49].

2.1.3. Система AFeAs ($A = \text{Li}, \dots$). Еще один тип сверхпроводников на основе Fe представлен системой Li_{1-x}FeAs (111), в которой обнаружена сверхпроводимость с $T_c \sim 18$ K [50, 51]. Работ по этой системе пока еще мало, однако ясно, что она вполне аналогична системам 1111 и 122 и является достаточно перспективной с точки зрения изучения ее свойств в сравнении с другими подобными системами.

2.1.4. Система FeSe(Te). Наконец, довольно неожиданным оказалось открытие сверхпроводимости в совсем "простой" системе α -FeSe_x (x < 1) [52] с $T_c = 8$ K, которая достигает значения 27 K под давлением 1,48 ГПа [53]. В дальнейшем была также исследована система Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0,82}, в которой обнаружена максимальная $T_c = 14$ K в области 0,3 < x < 1 [54]. Здесь также пока отсутствуют детальные исследования, однако ясно, что по своей электронной структуре эти системы весьма похожи на обсуждавшиеся выше, так что в ближайшее время следует ожидать появления работ, посвященных всестороннему исследованию их электронных свойств.

2.1.5. Поиск других систем. Естественно, что в настоящее время предпринимается активный поиск других аналогичных систем в надежде на получение достаточно высоких T_c . Пока, за исключением соединений на основе FeAs, успехи достаточно скромны. Отметим несколько работ, в которых были синтезированы новые сверхпроводники.

Выше уже упоминались соединения LaOFeP с $T_c \sim 5$ К [24] и LaONiP с $T_c \sim 3$ К [25], которые относятся к тому же классу сверхпроводящих оксипниктидов (1111), что и весь ряд *RE*OFeAs. Сверхпроводимость с $T_c \sim 4$ К обнаружена в соединениях LaO_{1- δ}NiBi [55], тогда как в



Рис. 4. Кристаллическая структура LaOFeAs (а) и BaFe₂As₂ (б). Тетраэдры FeAs образуют двумерные слои, окруженные слоями LaO или Ba. Ионы Fe, находящиеся внутри тетраэдров, образуют квадратную решетку.

GdONiBi и Gd_{0,9}Sr_{0,1}ONiBi получена $T_c \sim 0.7$ К [56]. Температура перехода $T_c \sim 2.75$ К получена в системе LaO_{1-x}F_xNiAs [57].

В классе соединений типа 122 обнаружена сверхпроводимость с $T_{\rm c} \sim 0.7$ К в BaNi₂As₂ [58].

В интересной новой системе, принадлежащей к другой кристаллографической структуре, La₃Ni₄P₄O₂, получена сверхпроводимость с $T_c \sim 2,2$ К [59]. В работе [59] также обсуждаются другие возможные системы такого же типа.

Разумеется, все эти результаты не являются особенно впечатляющими. Однако набор систем, подобных уже известным соединениям на основе FeAs, в которых можно ожидать реализации сверхпроводимости при достаточно высоких температурах, весьма широк. Большой набор возможных соединений-кандидатов представлен в работе [60].

2.2. Кристаллическая структура и анизотропия свойств

Кристаллическая структура соединений типа BaFe₂As₂ и LaOFeAs и их аналогов соответствует тетрагональной симметрии и пространственным группам I4/mmm и Р4/пт соответственно. Оба типа соединений формируются из слоев (FeAs)⁻ с ковалентными связями, перемежающихся слоями $Ba_{0,5}^{2+}$ или $(LaO)^+$, между слоями химическая связь имеет ионный характер. Ионы Fe²⁺ окружены четырьмя ионами As, образующими тетраэдры. Общий вид кристаллических структур LaOFeAs и BaFe₂As₂ ясен из рис. 4. Слоистый (квазидвумерный) характер этих соединений очевидным образом роднит их с ВТСП-купратами. При температуре 140 К ВаFe₂As₂ претерпевает структурный фазовый переход из тетрагональной структуры (I4/mmm) в орторомбическую (Fmmm) [61]. Аналогичный переход при 150 К происходит и в LaOFeAs: P4/nmm (тетрагональная) → Стта (орторомбическая) [62]. Экспериментально определенные атомные позиции в BaFe₂As₂:

Параметры	BaFe ₂ As ₂ [45]	LaOFeAs [15]	
Группа	I4/mmm	P4/nmm	
a, À	3,9090(1)	4,03533(4)	
<i>c</i> , Å	13,2122(4)	8,74090(9)	
ZLa	_	0,14154(5)	
Z_{As}	0,3538(1)	0,6512(2)	
Ba-As, Å	3,372(1) × 8	_	
La–As, Å	_	$3,380 \times 4$	
Fe–As, Å	$2,388(1) \times 4$	$2,412 \times 4$	
Fe–Fe, À	$2,764(1) \times 4$	$2,853 \times 4$	
As-Fe-As	109,9(1)°	113,6°	
	109 3(1)°	107 5°	

Таблица 3. Структурные данные для соединений $BaFe_2As_2$ и LaOFeAs

Ва (0,0,0), Fe (0,5,0,0,25), As (0,0,z). Для LaOFeAs: La (0,25,0,25,z), Fe (0,75,0,25,0,5), As (0,25,0,25,z), О (0,75,0,25,0). Остальные кристаллографические данные по обоим соединениям в тетрагональной фазе приведены в табл. 3. Видно, что в соединении BaFe₂As₂ расстояние Fe-As меньше, чем в LaOFeAs. Поэтому в ВаFe₂As₂ можно ожидать более сильной гибридизации Fe-d-As-р по сравнению с таковой в LaOFeAs и соответственно большой ширины d зоны Fe. Аналогичным образом, расстояние между ближайшими атомами Fe внутри слоев FeAs в BaFe₂As₂ также заметно меньше, чем в LaOFeAs (и аналогичных соединениях). После фазового перехода ВаFe₂As₂ в орторомбическую структуру четыре равных расстояния Fe-Fe разбиваются на две пары связей длиной 2,808 Å и 2,877 Å. Более того, два угла As-Fe-As существенно различны в системе LaO-FeAs (113,6° и 107,5°) и очень близки между собой (~109°) в BaFe₂As₂. Такие различия в ближайшем окружении ионов Fe должны приводить к соответствующим различиям в электронной структуре этих соединений.

Легирование исходных соединений типа *RE*OFeAs фтором (или путем создания дефицита по кислороду) и замещение Ba(Sr) атомами K и т.п. в соединении типа BaFe₂As₂ приводит к подавлению перехода из тетрагональной структуры в орторомбическую и возникновению сверхпроводимости в тетрагональной фазе.

Недавно была уточнена и кристаллическая структура соединения LiFeAs [51]. LiFeAs образует тетра-

гональную структуру с пространственной группой P4/nmm и параметрами решетки a = 3,7914(7) Å, c = 6,364(2) Å. Экспериментально определенные атомные позиции: Fe(2b) (0,75, 0,25, 0,5), Li(2c) (0,25, 0,25, z_{Li}), As(2c) $(0,25,0,25,z_{As}), z_{As} = 0,26351, z_{Li} = 0,845915$ [51]. Кристаллическая структура LiFeAs, показанная на рис. 5а, также характеризуется ярко выраженной слоистостью, что подразумевает квазидвумерный характер электронных свойств, и имеет явное сходство со структурой LaOFeAs [15] и BaFe₂As₂ [61]. Наиболее существенные межатомные расстояния Fe-Fe и Fe-As равны 2,68 и 2,42 Å соответственно. К настоящему моменту для рассматриваемых соединений эта структура является наиболее пространственно компактной. Углы As-Fe-As в LiFeAs имеют значения $\sim 103,1^{\circ}$ и $\sim 112,7^{\circ},$ что также может привести к тонким отличиям электронной структуры LiFeAs от электронной структуры LaOFeAs и BaFe₂As₂.

Кристаллическая структура α -FeSe особенно проста — она представляет собой слоистую тетрагональную фазу (типа PbO) с квадратной подрешеткой Fe и пространственной группой *P4/nmm*. Кристалл α -FeSe состоит из слоев тетраэдров FeSe₄ с общими вершинами, как показано на рис. 56. Экспериментально определенные [52] постоянные решетки: a = 3,7693(1) Å, c = 5,4861(2) Å для FeSe_{0,82} и a = 3,7676(2) Å, c = 5,4847(1) Å для FeSe_{0,88}. Аналогия с оксипниктидами *RE*OFeAs и системами типа BaFe₂As₂ очевидна. При $T \sim 105$ K в системе происходит структурный переход из тетрагональной фазы в триклинную (группа P-1) [52].

До сих пор удавалось получить монокристаллы соединений типа 1111 только достаточно малых размеров (~ 100 × 100 мкм²) (см., например, [63, 64]). Ситуация с системой 122 оказалась гораздо лучше, здесь сразу же удалось получить монокристаллы миллиметровых размеров (см. рис. 6) [65]. Поэтому большинство измерений в дальнейшем проводилось на монокристаллах именно этой системы (хотя и для системы 1111 также удалось провести достаточно много интересных измерений). Недавно были синтезированы небольшие (~ 200 × 200 мкм²) монокристаллы α -FeSe с $T_c \sim 10$ K [66], однако детальные физические измерения на них еще не проводились.

Типичные результаты измерений на монокристаллах систем 1111 [64] и 122 [65] показаны на рис. 6. В частности,



Рис. 5. (а) Кристаллическая структура LiFeAs. Тетраэдры FeAs образуют двумерные слои, разделенные слоями ионов Li. (б) Кристаллическая структура α-FeSe.



Рис. 6. (а) Сверхпроводящий переход и (б) анизотропное поведение верхнего критического поля H_{c2} (а также поля необратимости H_{irr}) в монокристалле NdO_{0,82}F_{0,18}FeAs [64]. (в) Сверхпроводящий переход и (г) анизотропное поведение верхнего критического поля H_{c2} в монокристаллах Ba_{1-x}K_xFeAs [65], на вставке показана слабая температурная зависимость анизотропии H_{c2} . На фотографии — типичный монокристалл Ba_{1-x}K_xFe₂As₂.



Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления ρ_{ab} в плоскости ab и поперечного сопротивления ρ_c в перпендикулярном направлении для монокристалла BaFe₂As₂ [67]. На вставке — температурная зависимость анизотропии сопротивления.

анизотропия верхнего критического поля H_{c2} свидетельствует о квазидвумерной природе электронной подсистемы этих сверхпроводников, достаточно очевидной уже из их кристаллической структуры. В то же время видно, что анизотропия критических полей не слишком велика.

На рисунке 7 из работы [67] показана температурная зависимость сопротивления ρ_{ab} в плоскости ab и поперечного сопротивления ρ_c в перпендикулярном направлении для монокристалла исходной (нелегированной) системы BaFe₂As₂ [67]. Видим, что анизотропия сопротивления превышает 10^2 , что подтверждает квазидвумер-

ный характер электронных свойств этой системы. Величина этой анизотропии заметно превышает ожидаемую из простых оценок³, исходящих из приведенной выше анизотропии H_{c2} . Однако нужно подчеркнуть, что данные по анизотропии сопротивления сверхпроводящих образцов в работах [65, 67] отсутствуют. В данных, приведенных на рис. 7, ярко видна особенность температурного поведения сопротивления при $T_s = 138$ K, связанная с антиферромагнитным (SDW) переходом.

Вопрос о величине анизотропии электронных свойств рассматриваемых систем существенно обострился в связи с появлением работы [68], в которой измерения H_{c2} в монокристаллах $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ были проведены в существенно более широком интервале температур, чем в [65], до значений полей ~ 60 Тл. Согласно данным [68] анизотропия H_{c2} наблюдается только при температурах, довольно близких к T_c , и при понижении температуры практически исчезает.

2.3. Магнитная структура и фазовая диаграмма

Как уже отмечалось выше, исходные (нелегированные) соединения типа 1111 и 122 при понижении температуры испытывают структурный переход, который сопровождается одновременным или последующим переходом в антиферромагнитную фазу (возможно, SDW-типа). Прямое подтверждение этого получено в экспериментах по рассеянию нейтронов. Первые такие результаты для системы LaOFeAs были получены в работе [69]. Оказалось, что структурный переход в этом соединении (согласно [69] — из орторомбической структуры

³ Анизотропия *H*_{c2} обычно порядка квадратного корня из анизотропии электросопротивления.



Рис. 8. (а) Температурная зависимость квадрата магнитного момента на узле Fe в системе LaOFeAs по данным магнитной нейтронографии (данные с двух спектрометров: ВТ-7 и HB-1A) [69]. На вставке в верхнем правом углу показана расшифрованная антиферромагнитная структура в $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b \times 2c$ -ячейке. По искажению пика ядерного рассеяния на вставке в левом нижнем углу видно, что структурный переход предшествует магнитному. (б) Сравнение антиферромагнитного упорядочения в плоскости CuO₂ в купратах и в FeAs-плоскости новых сверхпроводников.



Рис. 9. (а) Фазовая диаграмма LaO_{1-x} F_x FeAs, полученная из µSR-экспериментов [70]. Показаны концентрационные зависимости температур сверхпроводящего (T_c), магнитного (T_N) и структурного (T_s) переходов (определенные по измерениям сопротивления). (б) Фазовая диаграмма системы CeO_{1-x} F_x FeAs, полученная из нейтронографических данных в работе [71]. На вставке — концентрационная зависимость магнитного момента Fe.

P4/nmm в моноклинную P112/n, что отличается от данных других авторов [62]) происходит при $T \sim 150$ К (при которой наблюдается аномалия в температурной зависимости сопротивления), а затем при $T \sim 134$ К в системе возникает антиферромагнитное упорядочение.

На рисунке 8а показаны полученные в этих экспериментах магнитная структура и температурная зависимость квадрата магнитного момента на узле Fe. Величина этого момента не превышает $0,36(5) \mu_{\rm B}$. Упорядочение спинов в плоскости *ab* происходит в виде образования характерных цепочек ферромагнитно ориентированных спинов с противоположным направлением спинов в соседних цепочках (stripes). Вдоль оси *c* происходит удвоение периода.

На рисунке 8б дается сравнение магнитных структур СuO₂-плоскости ВТСП-купратов и FeAs-плоскости новых FeAs-сверхпроводников. Ясно видны как аналогии, так и существенные различия. И структурный переход, и антиферромагнитное упорядочение в FeAsплоскости подавляются при легировании, аналогично тому, как это происходит в купратах. В то же время нужно подчеркнуть, что антиферромагнитная фаза купратов является диэлектриком, тогда как в FeAsсверхпроводниках она сохраняет металлический характер, что ясно видно из приведенных выше данных по электросопротивлению.

Фазовая диаграмма новых сверхпроводников по концентрации легирующего элемента также довольно заметно отличается от фазовой диаграммы купратов. На рисунке 9 приведен вид этой фазовой диаграммы для системы $LaO_{1-x}F_xFeAs$, полученный в работе [70] из µSR-экспериментов. Видно, что температуры структурного и магнитного переходов четко разделены, а область существования сверхпроводимости не перекрывается с областью антиферромагнетизма.

Аналогичная фазовая диаграмма системы $CeO_{1-x}F_xFeAs$, полученная в работе [71] из данных по нейтронографии, показана на рис. 96. В этой работе структурный тетра–орто-переход (*P4/nmm \rightarrow Cmma*) также четко отделен от антиферромагнитного перехода,



Рис. 10. Магнитная структура CeOFeAs: (а) общая картина упорядочения спинов при низких температурах, (б) магнитные элементарные ячейки Fe и Ce.

происходящего при более низких температурах, а область существования сверхпроводимости не перекрывается с областью антиферромагнетизма Fe. Однако магнитная структура $CeO_{1-x}F_xFeAs$, показанная на рис. 10, оказалась несколько иной, чем в $LaO_{1-x}F_xFeAs$ (полученной той же группой [69]). В плоскости FeAs снова имеется stripe-структура того же типа, что и в LaOFeAs, но спины на соседних плоскостях параллельны, и, таким образом, удвоение периода вдоль оси с отсутствует. Величина магнитного момента на Fe достигает $0,8(1) \mu_{\rm B}$ при температуре 40 К, что примерно вдвое больше, чем в LaOFeAs. Кроме того, в работе [71] при T = 1,7 К была определена магнитная структура, связанная с наблюдавшимся упорядочением спинов на Се. Согласно данным этой работы сильное взаимодействие спинов Fe и Ce возникает при температурах ниже 20 К. Отметим, что упорядочение спинов на редкоземельных ионах в ряду REOFeAs обычно происходит при температурах порядка нескольких градусов Кельвина, которые на порядок превышают аналогичные температуры упорядочения в купратах типа $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [72], что указывает на существенно более сильное взаимодействие этих спинов. Общая картина упорядочения спинов в CeO_{1-x}F_xFeAs показана на рис. 10.

Отметим, что данные нейтронографических работ достаточно противоречивы. Так, в работе [73], посвященной системе NdO_{1-x}F_xFeAs, утверждалось, что упорядочения спинов на Fe не происходит вплоть до температуры ~ 2 K, при которой сразу же наблюдается картина упорядочения спинов Fe и Nd, подобная показанной на рис. 10 для Fe и Ce. Однако в работе [74] показано, что антиферромагнитное упорядочение на Fe типа обсуждавшегося выше возникает в системе NdOFeAs при $T \sim 140$ K, а трудности его обнаружения связаны, по-видимому, с малой величиной магнитного момента на Fe, который оказался равным всего 0,25 $\mu_{\rm B}$.

Что касается фазовой диаграммы систем типа 1111, то здесь тоже остаются вопросы. Так, в работе [75] на основании µSR-данных по SmO_{1-x}F_xFeAs утверждалось наличие некоторой узкой области сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма в интервале 0,1 < x < 0,15. Естественно, что ясности здесь можно достигнуть только в ходе дальнейших исследований.

Нейтронографические исследования выполнены также и на разных соединениях типа 122. В работе [76] исследовались поликристаллические образцы BaFe₂As₂. Показано, что структурный переход тетра-орто (*I4/mmm* → *Fmmm*) происходит практически при той же температуре $T_{\rm s} \approx 142$ К, что и антиферромагнитный переход, при котором спины на Fe упорядочиваются так же, как в системах 1111, что показано на рис. 11а. Магнитный момент на Fe при T = 5 K равен 0,87(3) $\mu_{\rm B}$. Аналогичные данные получены и на монокристалле SrFe₂As₂ [77], где структурный переход происходит очень резко при $T_{\rm s} = 220 \pm 1$ К, что, по мнению авторов, указывает на переход I рода. При этой же температуре в системе возникает антиферромагнитное упорядочение на Fe того же типа, что и в BaFe₂As₂ (рис. 11а), причем этот переход является непрерывным. Магнитный момент на Fe при T = 10 K равен 0,94(4) $\mu_{\rm B}$. Эти результаты однозначно указывают на одну и ту же природу антиферромагнитного упорядочения спинов Fe в двумерных плоскостях FeAs в системах 1111 и 122.

В работе [78] рентгеновские, нейтронографические и электрические измерения были проведены на серии монокристаллов $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ при различных *х*. В результате авторам удалось построить фазовую диаграмму, показанную на рис. 116, на которой ясно видна область сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма в интервале 0, 2 < x < 0, 4.

В заключение этого раздела отметим недавнюю работу [79], в которой предпринято первое нейтронографическое исследование системы α -Fe(Te_{1-x}Se_x). Оказалось, что в исходной системе α -FeTe (с избыточным содержанием Fe) при температурах ниже $T_s \approx 75$ K (для Fe_{1,076}Te) и $T_s \approx 63$ K (для Fe_{1,141}Te) возникает антиферромагнитное упорядочение спинов Fe в виде несоизмеримой волны спиновой плотности, сопровождающееся структурным переходом из тетрагональной фазы в орторомбическую (*P4/nnm* \rightarrow *Pmnm*). Качественная картина спинового упорядочения, в сравнении со случаем FeAs-плоскости, показана на рис. 12. При этой же температуре T_s наблюдаются заметные особенности в



Рис. 11. (а) Магнитная и кристаллическая структура $BaFe_2As_2$ в орторомбической (*Fmmm*) ячейке [76]. (б) Фазовая диаграмма системы $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ по данным работы [78]. T_s — температура антиферромагнитного упорядочения (и структурного перехода), T_c — температура сверхпроводящего (SC) перехода.



Рис. 12. (а) Кристаллическая структура α-FeTe/Se, избыточное железо размещается в позициях Fe(2). (б) Спиновое упорядочение α-FeTe по данным работы [79] в сравнении с антиферромагнитным упорядочением в плоскости FeAs.

температурной зависимости электросопротивления. Для сверхпроводящего состава $Fe_{1,080(2)}Te_{0,67(2)}Se_{0,33(2)}$ с $T_c \approx 14$ К спиновое упорядочение и структурный переход отсутствуют, хотя в системе наблюдаются развитые флуктуации несоизмеримого SDW-ближнего порядка.

2.4. Теплоемкость

Измерения теплоемкости в новых сверхпроводниках проводились начиная с самых ранних работ [30, 80]. В качестве типичного примера поведения теплоемкости в системах 1111 рассмотрим данные по SmO_{1-x} F_xFeAs [80]. На рисунке 13а показано температурное поведение теплоемкости в этой системе для значений x = 0 и x = 0,15 (сверхпроводящий образец). Видно, что в теплоемкости исходной системы имеется достаточно ярко выраженная особенность при $T_{\rm s} \approx 130$ К, связанная с антиферромагнитным (SDW) (или структурным тетраорто) переходом. На сверхпроводящем образце (x = 0, 15) эта особенность отсутствует. Кроме того, на обоих образцах четко фиксируется особенность при $T \approx 5$ К, связанная с (антиферромагнитным) упорядочением спинов Sm. Что касается скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе, то он выделяется с трудом,

причем согласно [80] при температурах заметно меньших $T_{\rm c}$ сверхпроводящего перехода, определяемой по нулю сопротивления. По-видимому, это можно связать с недостаточно высоким качеством образцов (неоднородностью по составу?).

В системах типа 122 исследования теплоемкости проведены на монокристаллических образцах [81, 82]. На рисунке 14а показано температурное поведение теплоемкости в сверхпроводящем монокристалле $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ с $T_c = 35,8$ К [82]. Детальный анализ позволил авторам выделить и изучить коэффициент γ_n в электронном вкладе в теплоемкость нормальной фазы, индуцируемый магнитным полем и в сверхпроводящей фазе. Изучение зависимости γ_n от величины магнитного поля позволило прийти к заключению о том, что в данной системе реализуется спаривание s-типа с энергетической щелью, отличной от нуля всюду на поверхности Ферми (отсутствие нулей щели, характерных, например, для спаривания d-типа в купратах).

На рисунке 14б представлено сравнение аккуратно выделенного скачка электронной теплоемкости ΔC_e в точке перехода с предсказаниями теории БКШ (слабая связь!). Согласие довольно впечатляющее — использо-



Рис. 13. (а) Теплоемкость SmO_{1-x}F_xFeAs для составов с x = 0 и x = 0,15 (сверхпроводящий образец) [80]. На вставке выделена окрестность $T_s = 130$ К, в которой (для x = 0) наблюдается отсутствующая в сверхпроводящем образце особенность, обычно связываемая с антиферромагнитным переходом спинов на Fe. (б) Магнитный вклад в теплоемкость SmOFeAs в окрестности температуры упорядочения спинов Sm [80]. На вставке — изменение энтропии, вызванное этим упорядочением.



Рис. 14. (а) Исходные данные по теплоемкости $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ [82]. На вставках приведен детальный вид теплоемкости в окрестности T_c и поведение сопротивления в окрестности перехода в разных магнитных полях. (б) Скачок электронного вклада в теплоемкость и сравнение с предсказаниями теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ). На вставке — температурное поведение энтропии в нормальном и сверхпроводящем состояниях [82].

вание найденного значения $\gamma_n \approx 63,3$ мДж моль⁻¹ К⁻² дает значение $\Delta C_e / \gamma_n T |_{T=T_c} \approx 1,55$ — при том, что теория

БКШ предсказывает значение 1,43. Подгонка под зависимости теории БКШ позволила авторам найти и значение энергетической щели при низких температурах, которое оказалось равным $\Delta_0 \approx 6$ мэВ. В разделе 3.3 мы увидим, что это значение неплохо согласуется с данными ARPES.

2.5. Ядерный магнитный резонанс (ядерный квадрупольный резонанс) и туннельная спектроскопия

Проведено уже довольно много исследований особенностей ЯМР (ЯКР) в новых сверхпроводниках, позволяющих сделать определенные предположения о возможных типах сверхпроводящего спаривания в этих системах. Так, в работе [83] изучался ЯМР на ядрах ⁷⁵Аs и ¹³⁹Lа в LaO_{1-x}F_xFeAs для x = 0, 0,04, 0,11. В нелегированном LaOFeAs наблюдался характерный пик (расходимость) времени релаксации $1/T_1$ на ¹³⁹La при температуре антиферромагнитного перехода $T_{\rm s} \sim 142$ K, ниже которой ЯМР-спектр существенно уширяется, что связывается с развитием антиферромагнитного упорядочения. В сверхпроводящем образце с x = 0.4 ($T_c = 17.5$ K) величина $1/TT_1$ возрастает с понижением температуры до ~ 30 К по закону Кюри–Вейсса: $1/TT_1 \sim C/(T+\theta)$ с $\theta \sim 10$ K, без появления расходимости при конечных температурах, так что возникновение сверхпроводимости сопровождается подавлением магнитного упорядочения. Картина спиновой релаксации для образца с $x = 0,11 \ (T_c = 22,7 \text{ K})$ отличается качественно. Величина $1/TT_1$ как на ядрах ¹³⁹La, так и на ⁷⁵As уменьшается с понижением температуры, что напоминает псевдощелевое поведение ЯМР-релаксации в недодопированных купратах, выходя на константу вблизи T_c, и хорошо описывается активационной температурной зависимостью с величиной псевдощели $\Delta_{PG} = 172 \pm 17$ К [83].

На рисунке 15а показана температурная зависимость $1/T_1$ на ядре ⁷⁵As системы LaO_{1-x}F_xFeAs в сверхпроводящем состоянии (x = 0,04 и x = 0,11) и в нелегированном LaOFeAs (на ядре ¹³⁹La, нормированная согласно ¹³⁹($1/T_1$)/⁷⁵($1/T_1$) ~ 0,135) [83]. Из этих данных видно отсутствие гебель-слихтеровского пика $1/T_1$ в окрестно-



Рис. 15. (а) Температурная зависимость частоты релаксации ЯМР $1/T_1$ в LaO_{1-x}F_xFeAs для x = 0, 0,04, 0,11 в области низких температур порядка и меньших T_c [83]. (б) Температурная зависимость $1/T_1$ на ⁷⁵As в нелегированном BaFe₂As₂ [84].

сти T_c , а также T^3 -зависимость $1/T_1$ в сверхпроводящей области, характерная для аномального (не s-типа!) спаривания с энергетической щелью, имеющей нули на поверхности Ферми, как, например, в случае d-спаривания. Фактически эти зависимости подгоняются под зависимость $\Delta(\phi) = \Delta_0 \sin(2\phi)$ от полярного угла ϕ , определяющего направление импульса в двумерном обратном пространстве, соответствующем FeAs-плоскости, со значением $2\Delta_0/T_c = 4,0$ [83].

Совершенно аналогичные результаты получены в работе [85] при изучении ЯМР и ЯКР на ⁷⁵As в LaO_{1- δ}FeAs ($\delta = 0, 0, 25, 0, 4$) с T_c до 28 К и в NdO_{0,6}FeAs с $T_c = 53$ К. В частности, авторы пришли к выводу, что их данные по частоте релаксации ЯКР для LaO_{0,6}FeAs в сверхпроводящей фазе соответствуют энергетической щели вида $\Delta = \Delta_0 \cos(2\phi)$ с $2\Delta_0/T_c \approx 5$, что соответствует d-спариванию с нулями щели на поверхности Ферми, т.е. той же симметрии спаривания, что и в купратах. Температурное поведение $1/T_1$, найденное в этой работе в области $T > T_c$, также указывает на наличие псевдощели $\Delta_{PG} \approx 196$ К.

В работе [86] были проведены измерения сдвига Найта на ядрах ⁷⁵As в PrO_{0,89}F_{0,11}FeAs. Резкое уменышение сдвига Найта в области $T < T_c$ однозначно указывает на синглетный характер спаривания. Детали температурного поведения сдвига Найта описаны в этой работе с использованием модели двух сверхпроводящих щелей dтипа: $\Delta = \Delta_0 \cos(2\phi)$, $\Delta_0 = \alpha \Delta_1 + (1 - \alpha) \Delta_2 c 2\Delta_1/T_c \approx 7$ и $2\Delta_2/T_c \approx 2,2$, $\alpha = 0,4$. В этой же модели авторам работы [86] удалось описать температурное поведение $1/T_1$ на ¹⁹F в области $T < T_c$.

ЯМР-исследование нелегированного $BaFe_2As_2$ проведено в работе [84]. Температурная зависимость $1/T_1$ показана на рис. 156. Видна четкая особенность при T = 131 K, связываемая авторами с антиферромагнитным (SDW) переходом. Резкое уменьшение $1/T_1$ приписывается открытию SDW-щели на части поверхности Ферми. Линейное по T поведение частоты релаксации в области T < 100 К связывается с релаксацией ядерных спинов на электронах проводимости, остающихся на "открытых" участках поверхности Ферми. В целом видно, что ситуация здесь напоминает аналогичную ситуацию в LaOFeAs, хотя есть и существенные количественные различия [84].

ЯМР-исследование сверхпроводящей фазы системы 122 на соединении ВаFe_{1,8}Co_{0,2}As₂ с $T_c = 22$ К проведено в работе [87]. На рисунке 16 показаны результаты по частоте релаксации ядерных спинов и сдвигу Найта. При температурах ниже 280 К наблюдается уменьшение величины $1/TT_1$, аппроксимируемой активационной зависимостью со щелью (псевдощелью) $\Delta_{PG} \approx 560$ К (рис. 16б), что существенно превышает полученные в [83] оценки ширины псевдощели в LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs, приведенные выше. Данные по сдвигу Найта (рис. 16в) так же, как и в системе 1111, указывают на синглетное спаривание. Кроме того, температурное поведение сдвига Найта при $T > T_c$ указывает на псевдощелевое поведение с той же шириной щели (псевдощели), что и полученное из подгонки данных по частоте релаксации.

Таким образом, данные ЯМР-исследований систем 1111 и 122 во многом аналогичны. Из них следует синглетный характер спаривания в новых сверхпроводниках, а также аномальный характер симметрии сверхпроводящего параметра порядка с нулями щели на поверхности Ферми (и возможным наличием двух сверхпроводящих щелей). Однако ниже мы увидим, что вывод о существовании нулей сверхпроводящей щели противоречит результатам других экспериментов и интерпретация ЯМР-данных может быть совсем другой.

Что касается системы α -FeSe, то пока имеется всего одна ЯМР-работа на FeSe_{0.92} с $T_c = 8$ К [88] (на ядрах ⁷⁷Se), в которой сделан вывод об отсутствии гебель-



Рис. 16. (а) Температурная зависимость $1/T_1$ (измерения на ядрах ⁵⁹Со и ⁷⁵As) в ВаFе_{1,8}Co_{0,2}As₂ и (б) такая же зависимость $1/TT_1$, где штриховая кривая аппроксимируется активационной зависимостью с псевдощелью $\Delta_{PG} = 560 \pm 150$ К [87]. (в) Температурная зависимость сдвига Найта на ⁵⁹Со и ⁷⁵As в этой же системе, где штриховая кривая дается активационной зависимостью с псевдощелью, имеющей ту же ширину.

слихтеровского пика в температурной зависимости $1/T_1$ в окрестности T_c , показано отсутствие особенности, соответствующей какому-либо магнитному упорядочению при более высоких температурах, так же как и отсутствие там "псевдощелевого" поведения (выполнение соотношения Корринги). В то же время в области $T < T_c$ наблюдалось $\sim T^3$ -поведение $1/T_1$, возможно, указывающее на наличие нулей сверхпроводящей щели на поверхности Ферми.

Из экспериментальных работ, использовавших различные варианты туннельной спектроскопии, упомянем [89–91]. Пока эти эксперименты проводились только на поликристаллических образцах, и их результаты несколько противоречивы.

Так, в работе [89] метод андреевской спектроскопии применялся к SmO_{0,85}F_{0,15}FeAs с $T_c = 42$ К. Наблюдалась одна сверхпроводящая щель $2\Delta = 13,34 \pm 0,3$ мэВ (вблизи T = 0), что соответствует $2\Delta/T_c = 3,68$, т.е. весьма близко к стандартному значению 3,52 теории БКШ. При этом температурная зависимость щели, найденная в [89], также прекрасно описывалось обычной зависимостью теории БКШ. По мнению авторов, эти результаты свидетельствуют об обычном характере параметра порядка (s-типа) без нулей щели на поверхности Ферми, что находится в очевидном противоречии с цитированными выше данными ЯМР.

В работе [90] аналогичная система SmO_{0,85}FeAs с $T_{\rm c} = 52$ К изучалась методом сканирующей туннельной спектроскопии при T = 4,2 К. Хорошие туннельные

характеристики были получены только на некоторых участках поверхности образца, после чего данные удалось лучше всего подогнать под зависимости, соответствующие туннелированию в сверхпроводник со спариванием d-типа, с $\Delta = 8 - 8,5$ мэB, что соответствует $2\Delta/T_c \sim 3,55 - 3,8$.

Наконец, в работе [91] метод сканирующей туннельной спектроскопии (микроскопии) применялся к NdO_{0,86} $F_{0,14}$ FeAs с $T_c = 48$ K, причем изучалась и температурная зависимость. При температурах существенно более низких, чем T_c , на разных участках поверхности образца наблюдались две щели — большая, $\Delta \sim 18$ мэВ, и малая, $\Delta \sim 9$ мэВ, которые обе закрывались в точке перехода $T = T_c$, причем малая щель более или менее следовала температурной зависимости теории БКШ. На тех же участках, где при $T < T_c$ наблюдалась малая щель, при температурах, чуть превышающих T_c , скачкообразно открывалась псевдощель, которая закрывалась при T = 120 К. Пока трудно предложить какую-либо разумную интерпретацию последнего результата.

Отметим также работу [92], в которой SmO_{0,9}F_{0,1}FeAs с $T_{\rm c} = 51,5$ К изучался методом микроконтактной спектроскопии. Авторы также наблюдали две сверхпроводящие щели — большую, $\Delta = 10,5 \pm 0,5$ мэВ, и малую, $\Delta = 3,7 \pm 0,4$ мэВ, причем для обеих щелей их температурные зависимости имели обычный вид, предсказываемый теорией БКШ.

Данные по систематическим туннельным измерениям на системах типа 122 пока отсутствуют.

Противоречивость данных по туннельной спектроскопии достаточно очевидна. По-видимому, нужно подождать результатов экспериментов на монокристаллах.

2.6. Оптические свойства

Измерения оптических свойств новых сверхпроводников проводились в ряде работ как на поликристаллических образцах систем 1111 [93, 94], так и на монокристаллах 122 [95, 96].

Так, в работе [93] были проведены эллипсометрические измерения диэлектрической проницаемости $REO_{0,82}F_{0,18}$ FeAs (RE = Nd, Sm) в далекой инфракрасной области. Показано, что электронные свойства этих систем сильно анизотропны (квазидвумерны) и в этом смысле они аналогичны купратам. Также обнаружено заметное подавление оптической проводимости в сверхпроводящем состоянии, которое авторы связали с открытием сверхпроводящей щели $2\Delta \approx 300$ см⁻¹ (37 мэВ), что соответствует значению $2\Delta/T_c \sim 8$, т.е. пределу сильной связи.

В работе [94] тот же метод применялся для изучения диэлектрической проницаемости LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs с $T_c =$ = 27 К в широком (0,01-6,5 эВ) интервале частот при температурах $10 \le T \le 350$ К. Наблюдались необычно узкий частотный интервал друдевского поведения, соответствующий плотности свободных носителей всего 0,040 ± 0,005 на элементарную ячейку, а также проявления псевдощелевого поведения при частоте 0,65 эВ. Кроме того, авторы наблюдали заметный перенос спектрального веса в область частот, превышающих 4 эВ. Все это позволило прийти к заключению о весьма существенной роли межэлектронных корреляций (и (или) электрон-фононного взаимодействия).

Изучение коэффициента отражения и действительной части оптической проводимости на монокристалле



Рис. 17. Действительная часть оптической проводимости $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ при разных температурах [96]. На вставке — сравнение данных при 10 и 45 К, где видна "исчезнувшая площадь", связанная с открытием сверхпроводящей щели и образованием конденсата куперовских пар.

Ва_{0,55}К_{0,45}Fe₂As₂ [95] показало, что спектр поглощения этой системы в инфракрасной области состоит из заметного друдевского пика на малых частотах, а также широкой полосы (максимума) поглощения на 0,7 эВ, что авторы попытались связать с рассеянием носителей тока на коллективных (бозонных) возбуждениях (например, на спиновых флуктуациях) с энергией порядка 25 мэВ и с константой связи (с носителями), сильно зависящей от температуры.

Наиболее убедительные и интересные оптические данные получены в работе [96], где были проведены детальные измерения коэффициента отражения монокристалла $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ с $T_c = 37$ К в инфракрасной области в широком температурном интервале 10-300 К.

На рисунке 17 показаны данные по действительной части оптической проводимости $\sigma_1(\omega)$, полученные в [96]. Видно, что вблизи и ниже T_c (кривые, соответствующие температурам 27 и 10 К) происходит быстрое убывание $\sigma_1(\omega)$ в области частот ниже 300 см⁻¹, причем проводимость становится практически нулевой при $\omega < 150$ см⁻¹, что свидетельствует об открытии сверхпроводящей щели s-типа. Определенное по порогу поглощения значение щели составляет $2\Delta \simeq 150$ см⁻¹, что хорошо согласуется с данными ARPES, которые будут приведены в разделе 3.3.

В области температур существенно меньших T_c наблюдается значительное понижение проводимости в низкочастотной области, которое связано с формированием конденсата куперовских пар. Согласно известному правилу сумм Феррела – Гловера – Тинкхама [97, 98] разность значений проводимости при $T \simeq T_c$ и $T \ll T_c$ (так называемая исчезнувшая площадь между соответствующими кривыми, показанная на вставке рис. 17) непосредственно определяет величину плотности конденсата:

$$\omega_{\rm ps}^2 = 8 \int_{0^+}^{\omega_{\rm c}} \left[\sigma_1(\omega, T \simeq T_{\rm c}) - \sigma_1(\omega, T \ll T_{\rm c}) \right] \mathrm{d}\omega \,, \qquad (1)$$

где $\omega_{\rm ps}^2 = 4\pi n_{\rm s} e^2/m^*$ — квадрат плазменной частоты сверхпроводящих носителей, $n_{\rm s}$ — их плотность, $\omega_{\rm c}$ — параметр обрезания, который выбирается из условия сходимости величины $\omega_{\rm ps}^2$. Отсюда можно найти глу-

бину проникновения, которая определяется как $\lambda = c/\omega_{\rm ps}$. Уравнение (1) определяет (через общее оптическое правило сумм) долю плотности электронов (носителей), которая переходит в $\delta(\omega)$ -особенность $\sigma_1(\omega)$, соответствующую отклику сверхпроводящего конденсата. Прямая оценка величины исчезнувшей площади дает для глубины проникновения значение $\lambda = 2080$ Å, хорошо согласующееся с другими данными [96].

2.7. Фононы и спиновые возбуждения: нейтронная спектроскопия

К настоящему времени проведен уже целый ряд экспериментов по изучению спектра коллективных возбуждений в новых сверхпроводниках — фононов и спиновых возбуждений, что имеет принципиальное значение для выяснения природы куперовского спаривания в них. Ниже мы остановимся в основном на экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов.

В работе [99] исследовалось неупругое рассеяние нейтронов на системе LaO_{0,87}F_{0,13}FeAs с $T_c \approx 26$ K. Обнаружены характерные максимумы в плотности состояний фононов при 12 и 17 мэВ.

Более детально плотность фононных состояний $LaO_{1-x}F_xFeAs$ (для x = 0 и $x \sim 0,1$) изучена в работе [100], где также было проведено сравнение с результатами расчетов фононного спектра, выполненных в [101]. Основные результаты этой работы приведены на рис. 18а – в, из которого видны как общая структура фононной плотности состояний, так и вполне удовлетворительное согласие с расчетами [101]. Видно также, что фононный спектр исходной системы 1111 очень мало отличается от того, который наблюдается на легированном (сверхпроводящем) образце. Природа пиков в фононной плотности состояний также вполне понятна исходя из результатов теоретических расчетов.

Фононная плотность состояний систем 1111 изучалась также методом ядерно-резонансного неупругого рассеяния синхротронного излучения [103] (системы на основе La) и с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей [104] (системы на основе La и Pr). Во всех случаях результаты оказались вполне аналогичными полученным с помощью неупругого рассеяния нейтронов и удовлетворительно согласующимися с теоретическими расчетами.

Что касается систем типа 122, то к настоящему времени имеются работы по неупругому рассеянию нейтронов на исходной системе BaFe₂As₂ [102, 105], в которых получены достаточно хорошо согласующиеся результаты и обнаружено хорошее согласие с результатами теоретических расчетов фононных спектров, проведенных в этих же работах. В качестве примера на рис. 18г приведено сравнение рассчитанных и экспериментально полученных фононных плотностей состояний для этой системы из работы [102]. Видно вполне удовлетворительное согласие, за исключением дополнительного пика на частоте порядка 21,5 мэВ, который наблюдается в экспериментальных данных.

Динамика спиновых возбуждений в новых сверхпроводниках изучалась нейтронографическими методами на $SrFe_2As_2$ [106] и $BaFe_2As_2$ [107], т.е. на нелегированных образцах, в которых при низких температурах наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

В частности, в работе [106] показано, что спектр магнитных возбуждений обладает щелью $\Delta \le 6.5$ мэВ,



Рис. 18. Фононная плотность состояний (ПС) LaO_{1-x} F_x FeAs, найденная (а, б) из неупругого рассеяния нейтронов [100] в сравнении с рассчитанной (в) в работе [101]. (г) Сравнение экспериментальной и рассчитанной плотностей состояний фононов в BaFe₂As₂ [102].

выше которой наблюдаются хорошо определенные спиновые волны, измерение скорости которых позволило провести оценки обменных интегралов (в модели локализованных спинов). В окрестности температуры антиферромагнитного перехода не было отмечено заметной области критического рассеяния, что, по мнению авторов, указывает на то, что магнитный переход является переходом I рода [106].

Качественно аналогичные результаты, хотя и без детального измерения дисперсии спиновых волн, получены в работе [107], где было показано, что магнонный спектр простирается вплоть до энергий порядка 170 мэВ, существенно превышающих типичные частоты фононов (~ 40 мэВ).

2.8. Другие эксперименты

В нашем достаточно кратком обзоре экспериментов по изучению новых сверхпроводников мы не смогли остановиться на целом ряде важных исследований. В частности, за пределами изложения осталось более детальное обсуждение экспериментов по исследованию критических магнитных полей (в частности, измерению H_{c1}), прямые измерения глубины проникновения, эксперименты по рентгеновской фотоэмиссии. Практически мы не уделили внимания экспериментам по традиционной кинетике в нормальном состоянии (эффект Холла, термоэдс и т.п.). Вызвано это естественными ограничениями объема обзора, а также личными предпочтениями автора. В разделе 3.3, в теоретической части обзора, мы еще вернемся к обсуждению ряда экспериментальных данных. В частности, большое внимание будет уделено экспериментам по фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES), которые уместно обсуждать в связи с рассмотрением структуры электронного спектра этих систем. Это же касается ряда других экспериментов по определению поверхностей Ферми (осцилляционные явления в сильных магнитных полях).

3. Электронный спектр и магнетизм

3.1. Зонная структура (LDA)

Выяснение структуры электронного спектра новых сверхпроводников играет решающую роль в объяснении особенностей их физических свойств. Соответственно, с первых же дней их изучения разными группами были начаты детальные расчеты зонной структуры всех классов этих соединений, основанные, прежде всего, на использовании различных реализаций общего метода приближения локальной плотности (LDA).

Первые расчеты электронного спектра для оксипниктида железа LaOFeP были выполнены в работе [108] еще до открытия высокотемпературной сверхпроводимости в системах на основе FeAs. Для LaOFeAs такие расчеты практически одновременно были сделаны в работах [101, 109-111]. В дальнейшем подобные расчеты проводились и для других систем типа 1111, а также для систем 122 [112, 113], 111 [113-115] и α -FeSe [116]. Поскольку результаты, полученные в этих работах, во многом аналогичны, в дальнейшем мы более подробно остановимся на работах, выполненных нашей группой [117-120], упоминая работы других авторов по мере необхо-





Рис. 19. (а) Электронные спектры LaOFeAs и PrOFeAs по направлениям высокой симметрии в зоне Бриллюэна тетрагональной решетки, полученные в LDA [117]. (б) Сравнение полной плотности состояний электронов и парциальных плотностей состояний в LaOFeAs и PrOFeAs [117].

димости. При этом мы в основном ограничимся результатами для немагнитной тетрагональной фазы систем 1111 и 122 (а также 111), поскольку именно в ней реализуется сверхпроводящее состояние.

В работе [117] мы провели *ab initio* расчеты электронной структуры для целого ряда оксипниктидов вида $REO_{1-x}F_xFeAs$ (где RE = La, Ce, Nd, Pr, Sm, а также для гипотетического (в то время) случая RE = Y) в рамках стандартного подхода LDA-LMTO (linear muffin-tin orbital) [121].

На рисунке 19а показаны (в сравнении) электронные спектры в LaOFeAs и PrOFeAs [117] по основным направлениям в зоне Бриллюэна. Видно, что различие спектров, связанное с заменой редкоземельного иона (и некоторым изменением параметров решетки), весьма незначительно. В достаточно узком интервале энергий вблизи уровня Ферми, актуальном с точки зрения формирования сверхпроводящего состояния (порядка ±0,2 эВ), спектры практически совпадают.

Это же хорошо видно из сравнения плотностей состояний (рис. 19б). Фактически плотности состояний

обоих соединений в окрестности уровня Ферми просто совпадают (с точностью порядка нескольких процентов). Это типично и для других членов редкоземельного ряда $REO_{1-x}F_x$ FeAs [117].

Единственное заметное различие в спектрах этих систем, связанное с различием редкоземельных ионов, проявляется в увеличении тетраэдрического расщепления из-за сжатия решетки, которое проявляется при энергиях порядка –1,5 эВ для d-состояний Fe и –3 эВ для р-состояний As.

Из вида парциальных плотностей состояний также следует, что плотность состояний вблизи уровня Ферми практически полностью определяется d-состояниями Fe (при довольно незначительном вкладе p-состояний As). В этом смысле можно сказать, что все явления, связанные со сверхпроводимостью в этих соединениях, разыгрываются в квадратной решетке Fe в плоскости FeAs.

Естественно, что все эти особенности электронного спектра обусловлены квазидвумерным характером изучаемых соединений. Например, нечувствительность спектра к типу редкоземельного иона просто связана с тем, что электронные состояния слоев *REO* далеки от уровня Ферми и р-состояния O слабо перекрываются с dсостояниями Fe и р-состояниями As в слоях FeAs. Соответственно гибридизация d-состояний Fe и р-состояний As более существенна, но все же, как показывают расчеты, не очень велика.

Таким образом, ситуация с редкоземельными замещениями в ряду соединений типа *RE*OFeAs кажется во многом аналогичной реализующейся в ряду купратов типа *RE*Ba₂Cu₃O_{7-x}, которые изучались уже на самых ранних этапах исследования ВТСП [72, 122]. В этих соединениях электронные состояния редкоземельных ионов также не перекрываются с электронными состояниями в проводящих плоскостях CuO₂, что приводит к хорошо известному факту почти полной независимости сверхпроводящей $T_c \sim 92$ K от типа редкоземельного иона в ряду *RE* = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Dy [124], за исключением существенно более низкой $T_c \sim 60$ K в случае La и полного отсутствия сверхпроводимости в случае соединения с Pr [72].

Аналогичным образом, почти идентичная электронная структура оксипниктидов Fe типа REOFeAs с различными RE в достаточно широком интервале энергий вокруг уровня Ферми, казалось бы, должна с неизбежностью приводить к примерно одинаковым значениям температуры сверхпроводящего перехода Т_с (в любом варианте микроскопического механизма типа БКШ). Различие редкоземельных ионов просто не влияет на электронную структуру в достаточно широком слое энергий вокруг уровня Ферми и соответственно на спаривательную константу взаимодействия. Аналогичным образом, нет особых оснований ожидать, что замена типа редкоземельного иона существенно повлияет на фононный спектр этих систем, а также, повидимому, и на спектр магнитных возбуждений в плоскости FeAs.

Таким образом, казалось бы, возникает некий парадокс — в отличие от подстановок в ряду купратов типа $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ подстановки различных редкоземельных ионов в ряду *RE*OFeAs приводят к довольно широкому разбросу значений T_c : от ~ 26 К в случае системы на основе La до ~ 55 К в случае Nd и Sm. Можно предложить два возможных объяснения этой загадки.

1259

1. Различное качество образцов (эффекты беспорядка) может приводить к довольно широкому разбросу значений T_c, поскольку внутренний беспорядок способен достаточно сильно влиять на величину критической температуры, особенно в случае аномальных типов куперовского спаривания (анизотропное s-спаривание и, тем более, p- или d-спаривание, триплетное спаривание и т.п.), которые обсуждаются сейчас для FeAs-сверхпроводников [110, 123]. Такая возможность качественно аналогична ситуации в оксидах меди, где реализуется d-спаривание, которое сильно подавляется беспорядком. Подобная аргументация использовалась, например, для объяснения типично более низких значений T_c в LaBa₂Cu₃O_{7-x}, которые связывались с беспорядком в расположении ионов La и Ba и наличием кислородных вакансий [72]. Такая точка зрения подтверждается сообщениями о синтезе системы LaO_{1-x}FeAs с $T_c \sim 41$ K [34], так же как и синтезом обсуждавшейся нами в [117] гипотетической системы YO $_{1-x}$ FeAs сначала с $T_{\rm c} \sim 10~{\rm K}$ [124], а затем синтезом (под высоким давлением) этой же системы с $T_{\rm c} \sim 46$ К [125]. В последней работе были получены также соединения 1111 на основе Но, Dy и Tb с Т_с порядка 50, 52 и 48 К соответственно. Кажется вполне вероятным, что наиболее удачно приготовленные образцы всего этого ряда могут достигать $T_{\rm c} \sim 55 \, {\rm K}$, как это уже оказалось в наиболее "благоприятных" случаях Sm и Nd. Все это подчеркивает необходимость систематического изучения эффектов разупорядочения в новых сверхпроводниках.

2. Нельзя, однако, исключить и других физических причин различия T_c в ряду *RE*OFeAs, связанных, например, со спиновым упорядочением на редкоземельных ионах (типа Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, обладающих спиновым моментом). Как уже отмечалось выше, есть указания на необычно сильную связь этих моментов с моментами на Fe. Кроме того, температура упорядочения моментов на редкоземельных ионах, как уже известно из экспериментов, описанных выше, по крайней мере на порядок выше таковой в системах типа *RE*Ba₂Cu₃O_{7-x} [72], что также указывает на наличие достаточно сильных магнитных взаимодействий, которые могут существенно влиять, например, на спектр спиновых флуктуаций в слоях FeAs (и на T_c в них в случае магнитных механизмов спаривания [110, 123]).

На рисунке 20а показано сравнение полной плотности состояний электронов и парциальных плотностей состояний в LaOFeAs и BaFe₂As₂ [118]. Видно, что здесь опять наблюдается почти полное совпадение плотностей состояний в интервале энергий около уровня Ферми, актуальном с точки зрения сверхпроводимости. Более детально это видно из рис. 20б, на котором дано сравнение плотностей состояний в узком ($\pm 0,15$ эВ) интервале энергий вблизи уровня Ферми в LaOFeAs, BaFe₂As₂ и LiFeAs [119]. Видим, что плотности состояний в этом интервале почти не зависят от энергии (проявление квазидвумерия!) и мало различаются по величине (хотя при желании здесь можно усмотреть некоторую корреляцию величины плотности состояний на уровне Ферми и величины T_c в этих соединениях).

Ширина зоны d-состояний Fe в BaFe₂As₂ примерно на 0,3 эВ больше, чем в LaOFeAs, что связано с более короткими связями Fe-As, т.е. с большей Fe-d-Asргибридизацией. В обоих соединениях зоны, пересекающие уровень Ферми, образованы в основном тремя d-

2*



Рис. 20. (а) Сравнение полной плотности состояний (ПС) электронов и парциальных плотностей состояний в LaOFeAs и BaFe₂As₂ [118]. (б) Сравнение плотностей состояний в узком интервале энергий вблизи уровня Ферми в LaOFeAs, BaFe₂As₂ и LiFeAs [119].



Рис. 21. (а) Электронные спектры LaO_{1-x} F_x FeAs, BaFe₂As₂ и LiFeAs в узком интервале энергий вблизи уровня Ферми, актуальном с точки зрения формирования сверхпроводящего состояния. (б) Поверхности Ферми в этих соединениях [117, 119].

орбиталями Fe с t_{2g}-симметрией — *xz*, *yz*, *xy*. Совершенно аналогичная ситуация реализуется и в случае LiFeAs.

На рисунке 21а показаны дисперсионные кривые по направлениям высокой симметрии для всех трех основных классов новых сверхпроводников (1111, 122 и 111) в узком (±0,2 эВ) интервале энергий вокруг уровня

Ферми, в котором формируется сверхпроводящее состояние [118, 119]. Видно, что электронные спектры этих систем в этом интервале энергий весьма близки. Уровень Ферми в общем случае пересекают пять зон, сформированных d-состояниями Fe. Три из них образуют дырочные карманы вблизи точки Г, а две электронные карманы, которые располагаются в углах зоны Бриллюэна (заметим, что зоны Бриллюэна систем 1111, 111 и 122 несколько различаются, что связано с различиями в симметрии решетки).

Нетрудно понять, что такая зонная структура приводит к сходной картине поверхностей Ферми этих соединений — результаты соответствующих расчетов показаны на рис. 216: имеется три дырочных цилиндра в центре зоны Бриллюэна и два электронных по ее углам. Почти цилиндрическая форма поверхностей Ферми является отражением квазидвумерного характера электронного спектра новых сверхпроводников. При рассмотрении сверхпроводящего спаривания наименьшим из дырочных цилиндров обычно пренебрегают из-за малости его вклада в электронные свойства (малости соответствующего фазового объема). Тем не менее из полученной картины электронного спектра ясно, что сверхпроводимость формируется в многозонной системе с несколькими поверхностями Ферми различной (электронной и дырочной) природы, что разительно отличается от простой однозонной ситуации в ВТСП-купратах. В разделе 3.3 мы увидим, что результаты LDA-расчетов электронной структуры неплохо согласуются с экспериментами по фотоэмиссии с угловым разрешением.

LDA-расчеты зонной структуры α-FeSe были проведены в недавней работе [116]. Не останавливаясь на деталях, укажем, что результаты оказались качественно вполне аналогичными описанным выше для систем типа 1111, 122 и 111. В частности, сохраняется качественный вид поверхностей Ферми, а зоны проводимости вблизи уровня Ферми формируются из d-состояний Fe.

Первые расчеты зонной структуры соединений типа Sr(Ca)FFeAs были выполнены в работах [120, 126]. Довольно естественно, что зонная структура и поверхности Ферми в этих соединениях оказались вполне аналогичными полученным ранее для систем типа *RE*OFeAs. Единственным отличием оказался более ярко выраженный квазидвумерный характер их электронного спектра.

3.2. "Минимальная" модель

Относительная простота спектра FeAs сверхпроводников в окрестности уровня Ферми (см. рис. 21) наводит на мысль о возможности построения некоторой "минимальной" аналитической или полуаналитической модели спектра (например, в приближении сильной связи зонной теории), которая полуколичественно описывала бы свойства электронов вблизи поверхности Ферми и являлась бы достаточной, таким образом, для теоретического описания формирования сверхпроводящего состояния, а также магнитных свойств плоскостей FeAs. Сейчас предложено уже несколько вариантов таких моделей [127–130]. Ниже мы ограничимся описанием простейшего (и самого грубого) варианта такой модели, предложенного в работе Скалапино и др. [127].

Структура одиночного слоя FeAs показана на рис. 22а. Ионы Fe образуют квадратную решетку, которая окружена слоями As из также квадратной решетки ионов As, которые находятся в центрах квадра-



Рис. 22. (а) В слое FeAs ионы Fe образуют квадратную решетку, содержащую два иона Fe и два иона As в элементарной ячейке. Ионы As расположены над (сплошные кружки) или под (штриховые кружки) центрами квадратов, образованных Fe. (б) Интегралы переноса, учитываемые в двухорбитальной (d_{xz} , d_{yz}) модели на квадратной решетке Fe. Здесь t_1 — интеграл переноса между ближайшими σ орбиталями, t_2 — интеграл переноса между ближайшими π -орбиталями. Также учитываются интегралы переноса t_4 между различными орбиталями и t_3 между идентичными орбиталями на вторых ближайших соседях. Показаны проекции d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей на плоскость xy [127].

тов решетки Fe и смещены вверх и вниз по отношению к этой решетке в шахматном порядке, как показано на рис. 22а. Это приводит к возникновению двух неэквивалентных положений Fe, так что в элементарной ячейке имеется два иона Fe и два иона As. Из LDA-расчетов, описанных в разделе 3.1, следует, что основной вклад в плотность электронных состояний в достаточно широком интервале энергий вокруг уровня Ферми дают dсостояния Fe. Поэтому можно рассмотреть упрощенную модель, в которой учитываются, в первую очередь, три орбитали Fe, а именно d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} (или, что то же, $d_{x^2-v^2}$). В качестве дальнейшего упрощения роль d_{xv} орбиталей (или d_{x²-v²}-орбиталей) может быть эффективно учтена введением интегралов переноса между d_{xz}-, d_{zv}-орбиталями на вторых ближайших соседях. Соответственно, можно рассмотреть квадратную решетку с двумя вырожденными "d_{xz}-, d_{yz}"-орбиталями на узле, с интегралами переноса, показанными на рис. 226. Как мы увидим, такая модель дает картину двумерных поверхностей Ферми в слое FeAs, качественно соответствующую результатам LDA-расчетов.

Для аналитического описания такой модели удобно ввести двухкомпонентный спинор

$$\psi_{\mathbf{k}s} = \begin{pmatrix} \mathbf{d}_{xs}(\mathbf{k}) \\ \mathbf{d}_{ys}(\mathbf{k}) \end{pmatrix},\tag{2}$$

где $d_{xs}(\mathbf{k})$ $(d_{ys}(\mathbf{k}))$ уничтожает d_{xz} (d_{yz}) -электрон со спином *s* и волновым вектором **k**. Гамильтониан приближения сильной связи записывается как

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}s} \psi_{\mathbf{k}s}^+ \big[\big(\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \mu \big) \hat{\mathbf{l}} + \varepsilon_-(\mathbf{k}) \hat{\tau}_3 + \varepsilon_{xy}(\mathbf{k}) \hat{\tau}_1 \big] \psi_{\mathbf{k}s} \,, \, (3)$$

где $\hat{\tau}_i$ — матрицы Паули,

$$\begin{split} \varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) &= \frac{\varepsilon_x(\mathbf{k}) \pm \varepsilon_y(\mathbf{k})}{2} ,\\ \varepsilon_x(\mathbf{k}) &= -2t_1 \cos k_x a - 2t_2 \cos k_y a - 4t_3 \cos k_x a \cos k_y a ,\\ \varepsilon_y(\mathbf{k}) &= -2t_2 \cos k_x a - 2t_1 \cos k_y a - 4t_3 \cos k_x a \cos k_y a ,\\ \varepsilon_{xy}(\mathbf{k}) &= -4t_4 \sin k_x a \sin k_y a . \end{split}$$



Рис. 23. (а) Электронный спектр в двухорбитальной модели с интегралами переноса $t_1 = -1$, $t_2 = 1,3$, $t_3 = t_4 = -0,85$ (в единицах $|t_1|$) и химическим потенциалом $\mu = 1,45$ вдоль направлений ($(0, 0) \rightarrow (\pi/a, 0) \rightarrow (\pi/a, \pi/a) \rightarrow (0, 0)$. (б) Этот же электронный спектр, приведенный к уменьшенной в два раза зоне Бриллюэна, с соответствующим переопределением точек Г, Х, М. (в) Поверхность Ферми в двухорбитальной модели в зоне Бриллюэна, с соответствующей одному иону Fe на элементарную ячейку. $\alpha_{1,2}$ дырочные ферми-поверхности, определяемые условием $E_-(k_F) = 0$, $\beta_{1,2}$ — электронные ферми-поверхности, определяемые условием $E_+(k_F) = 0$. Штриховые линии — зона Бриллюэна для случая двух ионов Fe в элементарной ячейке. (г) Поверхности Ферми, приведенные к зоне Бриллюэна, соответствующей двум ионам Fe в элементарной ячейке [127].

В результате одноэлектронная (мацубаровская) функция Грина приобретает вид

$$\hat{G}_{s}(\mathbf{k}, \mathrm{i}\omega_{n}) = \frac{(\mathrm{i}\omega_{n} - \varepsilon_{+}(\mathbf{k}))\mathbf{1} - \varepsilon_{-}(\mathbf{k})\hat{\tau}_{3} - \varepsilon_{xy}(\mathbf{k})\hat{\tau}_{1}}{(\mathrm{i}\omega_{n} - E_{+}(\mathbf{k}))(\mathrm{i}\omega_{n} - E_{-}(\mathbf{k}))}, \quad (4)$$

где

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{+}(\mathbf{k}) \pm \sqrt{\varepsilon_{-}^{2}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{xy}^{2}(\mathbf{k})} - \mu.$$
(5)

На рисунке 23а показан соответствующий электронный спектр для значений интегралов $t_1 = -1$, $t_2 = 1,3$, $t_3 = t_4 = -0.85$ (в единицах $|t_1|$).

Теперь учтем, что в реальном слое FeAs, как уже отмечалось выше, имеется два иона Fe на элементарную ячейку. Соответственно зона Бриллюэна имеет в два раза меньший размер, и спектр нужно привести к этой новой зоне, как показано на рис. 236. На рисунке 23в, г приведены поверхности Ферми, получающиеся в этой упрощенной модели электронного спектра. В большой зоне Бриллюэна, отвечающей решетке с одним ионом Fe на элементарную ячейку, имеется два дырочных кармана, обозначенные как α_1 и α_2 , которые определяются условием $E_{-}(k_{\rm F}) = 0$, а также два электронных кармана β_1 и β_2 , определяемые условием $E_+(k_{\rm F}) = 0$. Для сравнения с результатами зонных расчетов (LDA) нужно теперь привести эти поверхности Ферми к уменьшенной в два раза зоне Бриллюэна (показанной штриховыми линиями на рис. 23в), соответствующей двум ионам Fe в элементарной ячейке кристалла. Результат такого приведения представлен на рис. 23г. Видим, что полученные таким образом поверхности Ферми находятся в качественном

согласии с результатами LDA-расчетов (отсутствует только третий, скорее всего несущественный ввиду его малых размеров, дырочный карман в центре зоны). Несмотря на свою грубость, модель спектра, предложенная в работе [127], вполне может использоваться при качественном анализе электронных свойств FeAs-сверхпроводников.

3.3. Фотоэмиссия с угловым разрешением (ARPES)

Сейчас уже выполнено довольно много работ, в которых электронный спектр и поверхности Ферми новых сверхпроводников изучались с помощью фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES) [131-141], методом, доказавшим свою эффективность в физике ВТСП-купратов [13, 142], что, кстати говоря, связано с квазидвумерным характером их электронного спектра. Фактически и для сверхпроводников на основе FeAs ARPES-исследования сразу же дали ценную информацию, позволившую прояснить вид их спектра, поверхностей Ферми, а также величину и особенности сверхпроводящих щелей. Нужно заметить, что по системе типа 1111 пока имеется всего одна ARPES-работа [131], что связано с отсутствием хороших монокристаллов, все остальные исследования проводились на монокристаллах систем типа 122. Ниже мы остановимся подробнее на результатах некоторых из этих работ.

Работа [131] была выполнена на монокристаллах микронных размеров (порядка $200 \times 200 \times 30$ мкм, $T_c \sim 53$ K). На рисунке 24 показаны карты интенсивности ARPES (пропорциональной спектральной плотности) в системе NdO_{0,9}F_{0,1}FeAs, позволяющие определить вид поверхностей Ферми в двумерной зоне Бриллюэна, соответствующей плоскостям FeAs. Видно, что общая качественная картина вполне соответствует результатам LDA-расчетов зонной структуры, хотя в окрестности точки Г разрешается только один дырочный цилиндр, а электронные цилиндры по углам зоны (точка M) разрешаются не очень хорошо. Величина сверхпроводящей щели на дырочном цилиндре, оцененная из ARPES-спектра, оказалась порядка 20 мэВ [132], что соответствует $2\Delta/T_c \sim 8$.

В работе [134] ARPES-измерения проводились на монокристалле сверхпроводника $(Sr,K)Fe_2As_2$ с $T_c =$



Рис. 24. (а) Карта интенсивности ARPES и (б) извлеченные из нее поверхности Ферми $NdO_{0.9}F_{0.1}FeAs$ при энергии фотонов 22 эВ и T = 70 К. (в, г) То же самое, но при использовании фотонов с энергией 77 эВ [131]. (д, е) Трехмерная и двумерная картина поверхностей Ферми NdOFeAs, полученных в LDA-расчетах в той же работе [131].



Рис. 25. ARPES-карта поверхностей Ферми в (Sr, K)Fe₂As₂ [134].



Рис. 26. (а) Энергетические зоны по данным ARPES в (Sr, K)Fe₂As₂ [134], вверху — исходные данные по интенсивности ARPES, внизу — их вторая производная, позволяющая проследить ход дисперсионных кривых. (б) Зонный спектр, полученный в работе [118]. (в) Направления в зоне Бриллюэна, по которым велись измерения.

= 21 К. ARPES-карта полученных поверхностей Ферми представлена на рис. 25. Видим, что в отличие от ряда других работ в этой работе удалось разрешить все три дырочных цилиндра вокруг точки Г, в полном соответствии с большинством LDA-расчетов спектра. Разрешение в углах зоны Бриллюэна (точка М) оказалось заметно хуже, и топология электронных листов поверхности Ферми осталась неясной.

На рисунке 26 показаны энергетические зоны в направлениях высокой симметрии в зоне Бриллюэна по данным ARPES [134]. С одной стороны, эти данные хорошо коррелируют с результатами зонных расчетов работы [118] при учете сдвига уровня Ферми на ~ 0,2 эВ вниз по энергии (в полном качественном соответствии с дырочным характером легирования). С другой стороны,



Рис. 27. Схематическая трехмерная картина сверхпроводящей щели в $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ по данным ARPES [136]. В нижней части рисунка показаны поверхности Ферми (интенсивность ARPES), на вставке — температурные зависимости щелей на разных листах поверхности Ферми.

наблюдается довольно заметное сужение зон, по сравнению с результатами LDA-расчетов, которое может быть приписано сильным межэлектронным корреляциям (см. ниже).

В работе [136] впервые были достаточно детально изучены не только поверхности Ферми⁴ Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ $(T_{\rm c} = 37 \, {\rm K})$, но и проведены ARPES-измерения сверхпроводящих щелей (и их температурной зависимости) на различных листах поверхности Ферми. Результаты этих измерений схематически показаны на рис. 27. Обнаружены две энергетические щели — большая ($\Delta \sim 12 \text{ мэB}$) на маленьком дырочном цилиндре вокруг точки Г и на электронных цилиндрах вокруг точки М и малая $(\Delta \sim 6 \text{ мэB})$ на большом дырочном цилиндре вокруг точки Г. Обе щели закрываются при одной и той же температуре, совпадающей с T_c, не имеют нулей и вообще являются практически изотропными на соответствующих листах поверхности Ферми. Соответственно отношение $2\Delta/T_{\rm c}$ различно на разных листах и формально соответствует как сильной (большая щель, отношение равно 7,5) связи, так и слабой (малая щель, отношение 3,7). Эти результаты соответствуют картине обобщенного s-спаривания, которая будет обсуждаться ниже.

Вполне сходные результаты по величине сверхпроводящей щели на разных листах поверхности Ферми получены и в работе [137] при ARPES-исследовании монокристаллов (Sr/Ba)_{1-x}K_xFe₂As₂. В этой же работе были проведены измерения электронной дисперсии в достаточно широком интервале энергий, продемонстрировавшие существование характерных изломов ("кинков"), обусловленных взаимодействием электронов проводимости с коллективными колебаниями (фононами или спиновыми возбуждениями), и позволившие опреде-

⁴ Маленький третий дырочный цилиндр вокруг точки Г не наблюдался, возможно, ввиду недостаточного разрешения ARPES-спектров.

лить величину скорости электронов вблизи уровня Ферми: $v_{\rm F} \sim 0.7 \pm 0.1$ эВ Å, что при найденном значении "большой" щели $\Delta \sim 12 \pm 2$ мэВ дает для длины когерентности (размер куперовских пар) величину $\xi_0 = = \hbar v_{\rm F}/\Delta < 20$ Å, т.е. достаточно малую величину (компактные пары).

Несколько неожиданный результат для топологии поверхностей Ферми получен в работах [139, 140] на Ва_{1-x}K_xFe₂As₂, где для листов поверхности Ферми вблизи точек М была обнаружена характерная форма, напоминающая "пропеллеры", не соответствующая результатам зонных расчетов в рамках LDA. Измерения сверхпроводящей цели в [140] дали для "большой" цели на "внутреннем" дырочном цилиндре вокруг точки Г значение $\Delta \sim 9$ мэВ и такое же значение на "лопастях пропеллеров" вблизи точек М, что соответствует значению отношения $2\Delta/T_c = 6,8$. На "внешнем" дырочном цилиндре вокруг точки Γ значение $\Delta < 4$ мэВ, что соответствует $2\Delta/T_c < 3$.

Отметим работу [142], в которой были проведены ARPES-измерения на "предельно легированном" варианте системы $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ с x = 1, т.е. на сверхпроводнике KFe₂As₂ ($T_c = 3$ K). Оказалось, что вид дырочных поверхностей Ферми, окружающих точку Г, качественно тот же, что и в $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ с x = 0.4 $(T_{\rm c} = 37 \text{ K})$, однако электронные цилиндры, окружающие точки М, отсутствуют. Это является естественным следствием смещения уровня Ферми вниз по энергии, связанным с дырочным легированием (см. рис. 21, из которого ясно видно, что электронные ветви спектра оказываются выше уровня Ферми при достаточно большом сдвиге его вниз по энергии). Кроме того, аналогично результатам работы [134], оказалось, что наблюдаемые зоны значительно уже (в 2-4 раза), чем получающиеся во всех расчетах LDA-типа. Последнее обстоятельство, как уже отмечалось, скорее всего, указывает на достаточно существенную роль межэлектронных корреляций (см. раздел 3.4). Отсутствие электронных карманов поверхности Ферми приводит к исчезновению межзонных механизмов спаривания (см. ниже) и соответствующему значительному снижению $T_{\rm c}$.

Резюмируя, следует отметить, что результаты ARPES-исследования поверхностей Ферми и зонного спектра FeAs-сверхпроводников находятся в достаточно удовлетворительном качественном соответствии с LDAрасчетами зонной структуры. Остающиеся различия, скорее всего, связаны с неучтенной ролью межэлектронных корреляций и иногда с недостаточной точностью (разрешающей способностью) ARPES.

К сожалению, пока почти отсутствуют работы по определению поверхностей Ферми с помощью низкотемпературных квантовых осцилляционных явлений (типа эффекта де Гааза – ван Альфена). Можно отметить только работу [143], в которой исследовалась несверхпроводящая фаза $SrFe_2As_2$ и были обнаружены периоды осцилляций, которые соответствуют маленьким карманам поверхности Ферми, по-видимому, соответствующим дырочным цилиндрам вблизи точки Г, почти полностью "закрытым" антиферромагнитной щелью. В работе [144] исследовались квантовые осцилляции в системе LaOFeP: найденная поверхность Ферми оказалась качественно согласующейся с результатами LDAрасчетов, с учетом увеличения эффективной массы примерно в два раза.

3.4. Роль корреляций (LDA + DMFT)

LDA-расчеты электронного спектра не учитывают потенциально сильные эффекты локальных межэлектронных корреляций (хаббардовского отталкивания электронов), которые естественно ожидать в зонах, сформированных в основном d-состояниями Fe в слоях FeAs. Наиболее последовательным подходом к рассмотрению таких корреляций в настоящее время считается теория динамического среднего поля (DMFT) [145–149], в том числе в варианте, учитывающем LDA-зонную структуру реальных систем (LDA + DMFT) [150–152].

В применении к расчетам электронной структуры интересующих нас соединений на основе FeAs метод LDA + DMFT использовался в работах [153–157]. Во всех этих работах, кроме [156], рассматривалась система LaOFeAs, в [156] анализировался ряд *RE*OFeAs (RE = La, Ce, Pr, Nd).

В работе [153] LDA + DMFT-подход примен к расчетам спектральной плотности и оптической проводимости LaO_{1-x}F_xFeAs. Величина хаббардовского отталкивания была принята равной U = 4 эВ, а хундовское (обменное) взаимодействие выбиралось равным⁵ J = 0,7 эВ. На рисунке 28 показаны результаты для импульсной зависимости спектральной плотности в симметричных направлениях в зоне Бриллюэна. Положение максимумов спектральной плотности описывает эффективную дисперсию квазичастиц (затухающих), которую можно сравнить с результатами LDA-расчетов (незатухающие квазичастицы), которые приведены здесь же. Легирование описывалось в приближении виртуального кристалла. Можно убедиться, что межэлектронные корреляции приводят к значительному (в 3-5 раз) увеличению эффективных масс и существенному затуханию квазичастиц. Система остается металлом, но "плохим" металлом с существенно перенормированной амплитудой квазичастиц (вычетом в полюсе функции Грина) $Z \sim 0, 2-0, 3.$

Эффективный спектр, представленный на рис. 28, можно попытаться качественно сравнить с ARPESданными, показанными на рис. 26б. Хотя эксперимент проводился на другой системе, определенное сходство очевидно — зоны проводимости существенно сужены (по сравнению с результатами LDA), а в области энергий порядка —0,5 эВ вообще "разрушены": там имеется некоторое подобие энергетической щели.

Вообще, согласно [153], достаточно незначительное увеличение хаббардовского отталкивания (до U = 4,5 эВ)



Рис. 28. Импульсная зависимость спектральной плотности (положение максимумов которой задает эффективную дисперсию квазичастиц) в LDA + DMFT-приближении для LaOFeAs с 10 %-ным легированием. Штриховые кривые — результаты LDA-расчетов [154].

⁵ Примесная задача DMFT решалась квантовым методом Монте-Карло при температуре 116 К.

переводит систему в состояние типа моттовского диэлектрика с энергетической щелью на уровне Ферми. Таким образом, в этой работе был сделан вывод о том, что рассматриваемые системы характеризуются промежуточным уровнем корреляций и близки к состоянию моттовского диэлектрика, что делает их отчасти похожими на ВТСП-купраты. В то же время в отличие от купратов исходные (нелегированные) соединения являются металлами, а не моттовскими диэлектриками.

К совершенно противоположному выводу пришли авторы работы [154], которые провели формально совершенно аналогичные вычисления (теми же методами и при том же выборе параметров). В этой работе утверждается, что даже увеличение U до 5 эВ не переводит систему в состояние моттовского диэлектрика, а изменения в спектральной плотности (дисперсии электронов) и плотности состояний за счет межэлектронных корреляций достаточно несущественны.

В настоящее время причины столь различных результатов, полученных двумя ведущими группами, занимающимися LDA + DMFT-расчетами, остаются неясными.

Вообще говоря, нужно заметить, что "первопринципная" природа метода LDA + DMFT довольно условна, поскольку, например, величина хаббардовского отталкивания U является фактически полуфеноменологическим параметром. Существует ряд "первопринципных" подходов к вычислению этой величины, из которых наиболее последовательным является, по-видимому, так называемый метод ограниченного приближения хаотических фаз (constrained random phase approximation (RPA)) [158, 159]. В этом подходе величина локального хаббардовского отталкивания вычисляется из "голого" кулоновского отталкивания V по формуле

$$U = \frac{V}{1 - V\Pi_{\rm r}} \,, \tag{6}$$

где Π_r — поляризационный оператор, учитывающий экранирование электронами вне изучаемых (коррелированных) зон. Например, если ограничиться только зонами d-состояний Fe, то имеем $\Pi_r = \Pi - \Pi_d$, где Π_d поляризационный оператор, рассчитанный только на dсостояниях. Ясно, что определенная таким образом величина U существенно зависит от принятой схемы расчетов (учета вклада разных групп электронов в экранирование).

Для соединений на основе FeAs этот вопрос исследовался в работе [156]. Соответствующие величины для параметров взаимодействия, входящих в LDA + DMFTсхему расчетов, при исключении разных групп состояний из экранирования "голого" кулоновского взаимодействия приведены в табл. 4.

Видим, что величина параметров взаимодействия, входящих в схему расчетов LDA + DMFT, может изменяться в довольно широких пределах.

Таблица 4. "Голое" и частично экранированное кулоновские взаимодействия V и U, а также хундовское взаимодействие для LaOFeAs, полученные в работе [156] с учетом исключения из экранирования разных групп состояний, указанных в первом столбце таблицы

	<i>V</i> , э В	<i>U</i> , эВ	<i>J</i> , эВ
d	15,99	2,92	0,43
dpp	20,31	4,83	0,61
d-dpp	20,31	3,69	0,58

Эти же вопросы обсуждались в работах [155, 157] (в рамках ограниченной теории функционала плотности (constrained density functional theory (DFT)) [160]), причем авторы пришли к выводу о том, что эффективные параметры кулоновского (хаббардовского) отталкивания оказываются достаточно малыми, если ограничиться расчетами в рамках базиса d-состояний Fe. Соответственно, LDA + DMFT-расчеты, проведенные в этих работах, привели к электронной структуре мало отличающейся от результатов LDA.

По мнению авторов [154, 155, 157], их вывод о слабости межэлектронных корреляций в системах на основе FeAs подтверждается экспериментами по рентгеновской фотоэмиссии [161], однако он находится в явном противоречии с данными ARPES [134, 141], определенно свидетельствующими в пользу достаточно сильной перенормировки электронного спектра за счет межэлектронных корреляций. Нужно подчеркнуть, что данные по топологии поверхностей Ферми, например, недостаточны для решения вопроса о роли корреляций — поверхности Ферми в LDA + DMFT-приближении просто совпадают с получающимися в LDA. Важно детальное изучение электронной дисперсии, ширины зон и затухания квазичастиц на достаточно большом расстоянии от уровня Ферми, амплитуды квазичастичного вклада Z. По нашему мнению, ARPES-измерения имеют здесь существенные преимущества и могут способствовать решению этого важного вопроса.

Таким образом, вопрос о роли межэлектронных корреляций в новых сверхпроводниках остается дискуссионным. Наиболее вероятным представляется утверждение о том, что корреляции в них являются промежуточными между таковыми для типичных металлов и систем типа моттовских диэлектриков, так что в данном случае мы имеем дело с состоянием *коррелированного* металла [147, 149].

3.5. Спиновое упорядочение:

локализованные или коллективизированные спины?

В этом разделе мы кратко рассмотрим теоретические соображения о природе антиферромагнитного упорядочения в нелегированных соединениях на основе FeAs и тесно связанную с этим проблему описания структурного перехода из тетрагональной фазы в орторомбическую. Вообще говоря, эти вопросы несколько выпадают из общей темы обзора (сверхпроводимость в FeAsсоединениях), так что наше изложение будет предельно кратким.

Возможность антиферромагнитного упорядочения в рассматриваемых системах была отмечена еще до того, как были проведены прямые нейтронографические наблюдения, обсуждавшиеся в разделе 2.3. Уже в одной из самых ранних работ по электронной структуре оксипниктидов железа [110], так же как и при анализе "минимальной" двухзонной модели [127], было замечено наличие приближенного "нестинга" дырочных поверхностей Ферми вокруг точки Г и электронных поверхностей Ферми вокруг точек М. Особенно легко это увидеть, например, из рис. 23в — при сдвиге дырочного цилиндра на вектор (π , 0) или (0, π) он приблизительно совмещается с электронным. Прямые вычисления показывают [110, 127], что это приводит к формированию широкого, но вполне заметного пика в статической магнитной восприимчивости $\chi_0(\mathbf{q})$ (определяемой соответствующим петлевым графиком) при $\mathbf{q} = (\pi, 0)$ и $\mathbf{q} = (0, \pi)$. Это, в свою очередь, может привести к антиферромагнитной неустойчивости с образованием волны спиновой плотности с соответствующим волновым вектором, по крайней мере, при достаточно сильном обменном взаимодействии. В разделе 2.3 мы видели, что именно такое спиновое упорядочение наблюдается в слоях FeAs [69, 71, 74, 76–78]. Наблюдающиеся при этом сравнительно небольшие значения магнитных моментов на Fe явно свидетельствуют в пользу коллективизированной природы магнетизма (SDW). Естественно также предполагать, что и в легированных (сверхпроводящих) соединениях сохраняются развитые спиновые флуктуации SDW-типа, которые могут обеспечивать спаривательное взаимодействие электронов.

В то же время магнитное упорядочение в слоях FeAs может быть проанализировано и в более традиционном подходе, основанном на качественной картине локализованных спинов на Fe, взаимодействующих посредством обычного гейзенберговского обмена на ближайших и вторых ближайших соседях. Такой анализ проведен, в частности, в работе [162] для LaOFeAs, где были выполнены "первопринципные" расчеты соответствующих обменных интегралов и величин магнитных моментов. Для нас, однако, наиболее интересна качественная сторона дела, которая иллюстрируется рис. 29 [162].

На этом рисунке изображены две возможные антиферромагнитные конфигурации спинов в слое FeAs. В эксперименте [69] наблюдается структура типа AF2 (см. рис. 29), реализующаяся при выполнении неравенства $J_1 < 2J_2$, где J_1 — обменный интеграл между ближайшими, J_2 — обменный интеграл между вторыми ближайшими соседями, причем эти интегралы подразумеваются положительными (антиферромагнитными). Прямой расчет методом присоединенных плоских волн (FPLAPW) полной энергии основного состояния LaOFeAs, проведенный в работе [162], подтвердил большую устойчивость именно такого состояния. Конфигурация AF2 может рассматриваться как две взаимопроникающие квадратные антиферромагнитно упорядоченные подрешетки, показанные кружками разного цвета на рис. 29. Поскольку при этом каждый ион Fe находится в центре антиферромагнитно упорядоченной ячейки, среднее молекулярное поле, действующее на его спин, оказывается равным нулю. Поэтому каждая из подрешеток может свободно (без затраты энергии) вращаться относительно другой. Такая ситуация называется полностью фрустрированной. Хорошо известно, что такое состояние обычно оказывается неустойчивым к структурным



Рис. 29. Две альтернативные спиновые конфигурации в антиферромагнитном слое FeAs: (а) соседние спины антипараллельны, (б) антипараллельны спины на вторых ближайших соседях [163].

искажениям. Следует ожидать, что в системе произойдет структурное искажение, которое сделает спины на паре ионов Fe ближе друг к другу, а на другой стороне квадрата они, наоборот, станут дальше друг от друга. Как раз такое искажение (тетра – орто-переход) наблюдалось в эксперименте [69]. Прямые расчеты полной энергии подтверждают это предположение [162].

В целом, однако, ситуация с природой магнитного упорядочения и структурного перехода в слоях FeAs еще довольно далека от полной ясности. "Первопринципные" расчеты дают, как правило, сильно завышенные значения магнитных моментов на Fe, а относительная устойчивость магнитных структур оказывается сильно зависящей от деталей используемых методов. По-видимому, это связано все же с коллективной природой магнетизма в этих системах. Подробное обсуждение возникающих здесь проблем можно найти в интересных работах [163, 164], где предложена оригинальная качественная картина мощных магнитных флуктуаций, возникающих в рассматриваемых системах, объясняющая, по мнению авторов, аномалии их магнитных свойств.

4. Механизмы и типы спаривания

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости в слоистых соединениях на основе железа появились десятки теоретических работ с различными предложениями по поводу микроскопического механизма и типа куперовского спаривания в таких системах. Обзор всех этих работ здесь не представляется возможным, и ниже мы остановимся только на немногих, наиболее важных по нашему мнению, работах.

4.1. Многозонная сверхпроводимость

Основной особенностью новых сверхпроводников является их многозонный характер. Электронная структура в достаточно узкой окрестности уровня Ферми образуется, как мы видели, практически только d-состояниями Fe. Поверхность Ферми состоит из нескольких дырочных и электронных цилиндров, на каждом из которых может формироваться "своя" энергетическая щель. Вообще говоря, такая ситуация не является новой и уже рассматривалась в литературе [165]. Однако в применении к зонной структуре, характерной для слоев FeAs, требуется дополнительный анализ.

В достаточно общей постановке этот вопрос рассмотрен в работе Барзыкина и Горькова [166], некоторые результаты которой приводятся ниже. Характерный электронный спектр систем на основе слоев FeAs в интервале энергий, актуальном с точки зрения формирования сверхпроводящего состояния, показан на рис. 21. Аналогичный, по сути, спектр получается и в "минимальной" модели работы [127]. В предельно упрощенном виде он приведен на рис. 30 [166].

Такой вид поверхностей Ферми соответствует стехиометрическому (нелегированному) составу рассматриваемых соединений, при этом электроны и дырки занимают одинаковые объемы (компенсированный полуметалл)⁶.

⁶ Фактически именно такой вид спектра предполагался в многочисленных работах по экситонной неустойчивости и экситонному диэлектрику [167–171]. Эта неустойчивость может рассматриваться в качестве альтернативного объяснения антиферромагнитного упорядочения и структурного перехода в рассматриваемых соединениях [166].



Рис. 30. Схематический вид электронного спектра (а) и поверхности Ферми (б) LaOFeAs в схеме расширенных зон. Вокруг точки Г имеются две дырочные поверхности, а в точках X — электронные поверхности [166].

Электронное легирование уменьшает размеры дырочных карманов, а дырочное — электронных.

В работе [166] проведен симметрийный анализ возможных типов сверхпроводящего параметра порядка в духе работ [172, 173], а также получены явные решения уравнений теории БКШ для системы с электронным спектром, показанным на рис. 30.

Пусть $\Delta_i(\mathbf{p})$ — сверхпроводящий параметр порядка (щель) на *i*-м листе поверхности Ферми. Величина $\Delta_i(\mathbf{p})$ определяется уравнением самосогласования для аномальной функции Горькова $F_i(\omega_n, \mathbf{p})$:

$$\Delta_{i}(\mathbf{p}) = T \sum_{j;\omega_{n}} \int d\mathbf{p}' V^{i,j}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') F_{j}(\omega_{n}, \mathbf{p}'), \qquad (7)$$

где $V^{i,j}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ — спаривательное взаимодействие. Если карманы поверхности Ферми достаточно малы (как это имеет место в системах на основе FeAs), то передаваемый импульс $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$ в пределах каждого из карманов тоже мал, так что $V^{i,j}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ можно заменить $V^{i,j}(0)$, что способствует образованию щелей, не зависящих от импульса.

Спаривательное взаимодействие БКШ в рассматриваемой задаче может быть представлено матрицей следующего вида:

$$V = \begin{pmatrix} u & u & t & t \\ u & u & t & t \\ t & t & \lambda & \mu \\ t & t & \mu & \lambda \end{pmatrix},$$
(8)

где $\lambda = V^{\text{eX},\text{eX}} = V^{\text{eY},\text{eY}}$ задает взаимодействие на одном электронном кармане в точке X, $\mu = V^{\text{eX},\text{eY}}$ связывает электроны разных карманов в точках $(\pi, 0)$ и $(0, \pi)$, $u = V^{\text{h1},\text{h1}} = V^{\text{h2},\text{h2}} = V^{\text{h1},\text{h2}}$ характеризует взаимодействие БКШ в двух дырочных карманах⁷, окружающих точку Г, а $t = V^{\text{h,eX}} = V^{\text{h,eY}}$ связывает электроны в точках X и Г.

Критическая температура сверхпроводящего перехода $T_{\rm c}$ определяется решением системы линеаризованных уравнений для щели:

$$\Delta_i = \sum_j \bar{V}^{i,j} \Delta_j \ln \frac{2\gamma \bar{\omega}}{\pi T_c} , \qquad (9)$$

где $\bar{\omega}$ — обычная частота обрезания логарифмической расходимости в куперовском канале,

$$\bar{V}^{i,j} \equiv -\frac{1}{2} V^{i,j} v_j , \qquad (10)$$

v_j — плотность состояний на *j*-м кармане поверхности Ферми.

Вводя эффективную константу связи gи записыва
я $T_{\rm c}$ как

$$T_{\rm c} = \frac{2\gamma\bar{\omega}}{\pi} \exp\left(-\frac{2}{g}\right),\tag{11}$$

находим решения трех типов:

1) решение, соответствующее $d_{x^2-y^2}$ -симметрии, когда щели на разных карманах в точках X различаются знаком, а щели на дырочных карманах равны нулю:

$$\Delta_1 = \Delta_2 = 0, \quad \Delta_3 = -\Delta_4 = \Delta, \tag{12}$$

$$g = (\mu - \lambda) v_3. \tag{13}$$

Возможность решения такого типа следует и из общего симметрийного анализа [166];

2) два решения, которые соответствуют так называемому спариванию s^{\pm}-типа, для которых щели в точках X имеют один и тот же знак, а щели на поверхностях Ферми, окружающих точку Г, могут иметь другой знак, причем⁸

$$2g_{+,-} = -u(v_1 + v_2) - (\lambda + \mu)v_3 \pm \pm \sqrt{(u(v_1 + v_2) - (\lambda + \mu)v_3)^2 + 8t^2v_3(v_1 + v_2)}$$
(14)

И

$$\Delta_1 = \Delta_2 = \kappa \Delta, \quad \Delta_3 = \Delta_4 = \Delta , \tag{15}$$

где $\kappa^{-1} = -(g_{+,-} + u(v_1 + v_2))/(tv_3).$

Впервые возможность спаривания s[±]-типа в соединениях на основе FeAs была отмечена в работе [110]. Это решение находится в качественном соответствии с данными ARPES [136, 137, 140], однако результат $\Delta_1 = \Delta_2$ из (15) противоречит установленному в этих работах факту — щель на малом дырочном цилиндре примерно в два раза превышает щель на большом цилиндре. По нашему мнению, этот недостаток просто связан с ненужным ограничением $u = V^{h1, h1} = V^{h2, h2} = V^{h1, h2}$, использованном в работе [166]. При различии БКШ-констант на дырочных цилиндрах легко получить разные значения щелей и привести результаты в соответствие с экспериментальными.

Наличие практически изотропных щелей (в том числе, разного знака) на дырочных и электронных карманах поверхности Ферми, соответствующее спариванию s[±]типа, на первый взгляд противоречит многочисленным данным по ЯМР (ЯКР)-релаксации, обсуждавшимся в разделе 2.5, которые свидетельствуют скорее в пользу симметрии щели d-типа. Это противоречие исследовалось в работе [174], где довольно убедительно показано, что отсутствие гебель-слихтеровского пика и наблюдаемая степенна́я температурная зависимость ЯМР-релак-

⁷ Предположение о равенстве этих трех взаимодействий представляется нам слишком жестким.

⁸ Здесь исправлены незначительные опечатки работы [166].

сации могут быть легко объяснены и в рамках модели s^{\pm} -спаривания с учетом рассеяния на примесях.

4.2. Электрон-фононный механизм

Проведенное в разделе 4.1 рассмотрение является достаточно общим, но оно ничего не говорит о природе констант спаривательного взаимодействия, составляющих матрицу (8), т.е. о микроскопическом механизме куперовского спаривания в новых сверхпроводниках.

В качестве такого механизма следует прежде всего рассмотреть обычное электрон-фононное взаимодействие. Соответствующий анализ для LaOFeAs проведен в работе [109], в которой были выполнены первопринципные расчеты электронного и фононного спектра и функции Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$, определяющей электрон-фононную константу связи как

$$\lambda(\omega) = 2 \int_0^\omega \mathrm{d}\,\Omega \,\frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} \,. \tag{16}$$

Полная константа электрон-фононного спаривательного взаимодействия λ , полученная численным интегрированием в (16) до $\omega = \infty$, оказалась равной 0,21. Для оценки температуры сверхпроводящего перехода T_c можно использовать популярную интерполяционную формулу Аллена – Дайнса [175]:

$$T_{\rm c} = \frac{f_1 f_2 \omega_{\rm ln}}{1,20} \exp\left(-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*}\right),\tag{17}$$

где

$$f_{1} = \left[1 + \left(\frac{\lambda}{\Lambda_{1}}\right)^{3/2}\right]^{1/3}, \quad \Lambda_{1} = 2,46(1+3,8\mu^{*}),$$

$$f_{2} = 1 + \frac{(\bar{\omega}_{2}/\omega_{\ln}-1)\lambda^{2}}{\lambda^{2}+\Lambda_{2}^{2}}, \quad \Lambda_{2} = 1,82(1+6,3\mu^{*})\frac{\bar{\omega}_{2}}{\omega_{\ln}},$$

$$\bar{\omega}_{2} = \langle \omega^{2} \rangle^{1/2},$$

 $\langle \omega^2 \rangle$ — средний квадрат частоты фононов. С учетом найденного в [109] значения среднелогарифмической частоты фононов $\omega_{ln} = 205$ К (в предположении $\omega_{ln} \approx \bar{\omega}_2$) и при оптимистическом выборе значения кулоновского псевдопотенциала $\mu^* = 0$ из (17) получим $T_c = 0.5$ К. Численное решение уравнений Элиашберга с использованием рассчитанной функции $\alpha^2 F(\omega)$ дает значение $T_c = 0.8$ К [109]. Для того чтобы воспроизвести экспериментальное значение $T_c = 26$ К, константа λ должна быть увеличена примерно в пять раз даже при использовании значения $\mu^* = 0$. По мнению авторов работы [109], такое сильное расхождение ясно указывает на неприменимость обычной картины куперовского спаривания, основанной на модели электрон-фононного взаимодействия.

При всей убедительности расчетов работы [109] нужно заметить, что они основаны на стандартном подходе теории Элиашберга, не учитывающей, в частности, важную роль многозонного характера сверхпроводимости в рассматриваемых соединениях, в том числе роль межзонного спаривательного взаимодействия. Кроме того, и сами оценки константы электрон-фононного взаимодействия вызвали определенные возражения. В частности, в работе [176] приведены аргументы в пользу достаточно сильного взаимодействия электронов с определенной модой колебаний Fe в плоскости FeAs.

Однако, может быть, наиболее убедительные возражения против утверждения о несущественности электрон-фононного взаимодействия основаны на эксперименте. В частности, оценку константы электрон-фононного взаимодействия можно провести, анализируя температурную зависимость электросопротивления. В работе [177] были проведены измерения электросопротивления системы PrFeAsO_{1-x}F_x в широком интервале температур. Линейное возрастание сопротивления с температурой в области T > 170 К сменялось выходом на насыщение, что само по себе указывает на достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие. В качестве простейшей оценки электросопротивление можно записать как

$$\rho(T) = \frac{4\pi}{\omega_{\rm p}^2 \tau} \,, \tag{18}$$

где ω_p — плазменная частота, τ — время релаксации носителей. В области достаточно высоких температур, где сопротивление линейно возрастает с температурой, частота релаксации носителей тока на фононах имеет вид [178]

$$\frac{\hbar}{\tau_{\rm ep}} = 2\pi\lambda_{\rm tr}k_{\rm B}T,\tag{19}$$

причем "транспортная" константа электрон-фононного взаимодействия λ_{tr} , естественно, порядка интересующей нас константы λ и, как правило, отличается от нее не более чем на 10 %. Из (18) и (19) имеем

$$\lambda_{\rm tr} = \frac{\hbar\omega_{\rm p}^2}{8\pi^2 k_{\rm B}} \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}T} \,. \tag{20}$$

Используя найденную в [177] величину наклона электросопротивления $d\rho/dT \sim 8,6$ мкОм K⁻¹ и оценку плазменной частоты $\omega_p \sim 0,8$ эВ (следующую из измерений глубины проникновения), получаем значение $\lambda \sim 1,3$, которого, согласно (17), вполне достаточно для получения температур сверхпроводящего перехода порядка наблюдающихся в экспериментах на новых сверхпроводниках.

Решающим доводом в пользу электрон-фононного механизма куперовского спаривания всегда считалось наблюдение изотопического эффекта. Соответствующие измерения были недавно проведены [179] на SmFeAsO_{1-x}F_x, где осуществлялась замена ¹⁶O \rightarrow ¹⁸O, и на Ba_{1-x}K_xFe₂As₂, где изотоп ⁵⁶Fe заменялся ⁵⁴Fe. Был обнаружен конечный сдвиг температуры сверхпроводящего перехода, который, как обычно, может быть охарактеризован показателем степени $\alpha = -d \ln T_c/d \ln M$. Для системы SmFeAsO_{1-x}F_x эффект оказался достаточно малым с $\alpha \sim 0,08$, что естественно ввиду того, что ионы O находятся вне проводящего слоя FeAs. В то же время замена Fe в слоях FeAs в Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ привела к большому эффекту с $\alpha \approx 0,4$, что близко к "идеальному" значению $\alpha = 0,5$.

Таким образом, часто высказываемый в литературе пессимизм по поводу роли электрон-фононного взаимодействия в новых сверхпроводниках представляется несколько преждевременным.

4.3. Магнитные флуктуации

Отмеченный выше пессимизм в отношении роли электрон-фононного взаимодействия, так же как и близость сверхпроводящей фазы к антиферромагнитной на фазовой диаграмме новых сверхпроводников, привели к росту популярности моделей спаривания, основанных на определяющей роли магнитных (спиновых) флуктуаций, во многом аналогичных рассматриваемым в физике ВТСП-купратов [4, 5].

По-видимому, одной из первых работ, в которой на качественном уровне была отмечена возможная роль магнитных флуктуаций в формировании пар s[±]-типа, является работа [110]. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [123], в которой также была отмечена возможность спаривания $d_{x^2-y^2}$ -типа.

Подробный анализ возможных электронных механизмов спаривания в рамках обобщенного гамильтониана Хаббарда в "минимальной" модели [127] выполнен в работе [180]. Фактически рассмотрение проводилось в рамках обобщенного приближения RPA, учитывающего обмен спиновыми (и орбитальными) флуктуациями в канале частица-дырка (ср. обзор аналогичных однозонных моделей, используемых в физике купратов [4]). Показано, что возникающее спаривательное взаимодействие приводит к эффективному притяжению для случаев синглетного спаривания d-типа и триплетного спаривания р-типа, причем тенденция к неустойчивости, приводящей к d-спариванию, возрастает быстрее по мере приближения системы к магнитной (SDW) неустойчивости. В довольно общей формулировке, использующей ренормгрупповой анализ, аналогичная модель рассмотрена в работе [181].

К сожалению, в большинстве работ рассматривающих механизм спаривания, основанный на обмене спиновыми флуктуациями, дело пока не дошло до прямых вычислений T_c и сравнения с экспериментом. Поэтому мы ограничимся этими краткими замечаниями.

5. Заключение: конец монополии купратов

Подведем некоторые итоги. За первые полгода исследования новых сверхпроводников достигнут впечатляющий прогресс в изучении их основных физических свойств. Осталось довольно мало совсем неизученных вопросов, хотя многие из полученных результатов, разумеется, требуют уточнения⁹. Главным итогом является, конечно, ликвидация монополии купратов в физике высокотемпературной сверхпроводимости. Открыт новый и достаточно широкий класс систем на основе железа с достаточно высокими значениями Т_с и разнообразием физических свойств, напоминающий оксиды меди, которые были в центре внимания исследователей сверхпроводимости в течение более чем 20 лет. Существуют вполне обоснованные надежды на то, что в обозримом будущем будут открыты и новые системы, хотя создается впечатление, что в подклассе слоистых систем на основе FeAs максимум значений $T_{\rm c} \sim 50~{\rm K}$ уже достигнут и для дальнейшего повышения T_c требуются новые подходы. Несомненно, уже проведенные работы углубили наше понимание природы высокотемпературной сверхпроводимости, хотя мы попрежнему достаточно далеки от выработки конкретных "рецептов" для поиска новых сверхпроводников с высокими *T*_c.

Попробуем сформулировать, что имеется общего между сверхпроводниками на основе железа и оксидами меди.

• Оба класса представляют собой квазидвумерные (слоистые) системы с точки зрения их электронных свойств, что приводит к их более или менее сильной анизотропии.

• В обоих классах область существования сверхпроводящего состояния на фазовой диаграмме соседствует с областью антиферромагнетизма. "Прафазой" для обоих классов сверхпроводников являются антиферромагнетики.

• Куперовское спаривание в обоих случаях является синглетным, но "аномальным", отличающимся от простого спаривания s-типа, характерного для традиционных (низкотемпературных) сверхпроводников.

• Основные свойства сверхпроводящего состояния типичны для более или менее обычных сверхпроводников II рода.

С точки зрения понимания основ природы высокотемпературной сверхпроводимости значение этих общих свойств остается не совсем понятным. Зачем нужна (и нужна ли?) двумерность? Впервые значение двумерности было подчеркнуто в связи с предложениями описания ВТСП на основе экситонного механизма Гинзбурга-Литтла [182], но играет ли двумерность определяющую роль в ВТСП-купратах и новых сверхпроводниках на основе железа? Нужна ли для высокотемпературной сверхпроводимости "близость" к антиферромагнетизму? Является ли антиферромагнетизм конкурирующей фазой, или он существенно способствует ВТСП, например, через замену электрон-фононного механизма спаривания механизмом, основанном на спиновых (антиферромагнитных) флуктуациях? Ответы на эти вопросы по-прежнему неясны, однако наличие таких совпадений в достаточно различных классах физических систем представляется довольно многозначительным.

Посмотрим теперь, чем отличаются сверхпроводники на основе железа от оксидов меди.

• "Прафазы" ВТСП-купратов — антиферромагнитные (сильнокоррелированные, моттовские) диэлектрики, а новых сверхпроводников — антиферромагнитные (промежуточно коррелированнные?) металлы.

• Купраты в сверхпроводящем состоянии — однозонные металлы с одной поверхностью Ферми (дырочной или электронной), а новые сверхпроводники многозонные металлы с несколькими поверхностями Ферми электронного и дырочного типа.

• В купратах реализуется анизотропное куперовское спаривание d-типа, а в новых сверхпроводниках, практически однозначно, происходит (почти?) изотропное спаривание s[±]-типа.

• Вполне возможно, что микроскопический механизм спаривания в обоих классах сверхпроводников различен: в купратах — это почти однозначно электронный механизм (спиновые флуктуации), тогда как в сверхпроводниках на основе железа роль электрон-фононного взаимодействия, по-видимому, может оказаться вполне существенной (изотоп-эффект!).

⁹ В связи с этим хотелось бы отметить отсутствие систематических работ по исследованию эффектов разупорядочения, которые могут оказаться не совсем обычными ввиду аномального характера спаривания s[±]-типа.

Видим, что различий между купратами и новыми сверхпроводниками, пожалуй, больше, чем сходства. В этом смысле один из основных выводов, которые можно сделать уже сейчас, состоит в том, что ВТСП не является уникальным свойством купратов, т.е. сильнокоррелированных систем, близких к диэлектрическому состоянию. В некотором смысле новые сверхпроводники проще и понятнее — их нормальное состояние не столь загадочно, как у купратов ¹⁰, хотя многозонность этих систем вносит свои усложнения.

В целом, можно полагать, что явление ВТСП гораздо шире распространено, чем было принято считать последние 20 лет, так что сообщество исследователей сверхпроводимости может с оптимизмом смотреть в будущее.

Автор благодарен Л.П. Горькову и И.И. Мазину за многочисленные обсуждения физики новых сверхпроводников, а также И.А. Некрасову и З.В. Пчелкиной, в соавторстве с которыми были выполнены работы по расчетам электронных спектров систем на основе FeAs. Работа поддержана грантом РФФИ 08-02-00021 и выполнена в рамках программ фундаментальных исследований РАН "Квантовая макрофизика" и ОФН РАН "Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах".

Список литературы

- 1. Bednorz J G, Müller K A Z. Phys. B 64 189 (1986)
- Горьков Л П, Копнин Н Б УФН 156 117 (1988) [Gor'kov L P, Kopnin N B Sov. Phys. Usp. 31 850 (1988)]
- Изюмов Ю А, Плакида Н М, Скрябин Ю Н УФН 159 621 (1989) [Izyumov Yu A, Plakida N M, Skryabin Yu N Sov. Phys. Usp. 32 1060 (1989)]
- Изюмов Ю А УФН 161 (11) 63 (1991) [Izyumov Yu A Sov. Phys. Usp. 34 935 (1991)]
- Изюмов Ю А УФН 169 225 (1999) [Izyumov Yu A Phys. Usp. 42 215 (1999)]
- Максимов Е Г УФН 170 1033 (2000) [Maksimov E G Phys. Usp. 43 965 (2000)]
- Садовский М В УФН 171 539 (2001) [Sadovskii M V Phys. Usp. 44 515 (2001)]
- Белявский В И, Копаев Ю В УФН 176 457 (2006) [Belyavskii V I, Kopaev Yu V Phys. Usp. 49 441 (2006)]
- Максимов Е Г УФН 178 175 (2008) [Maksimov E G Phys. Usp. 51 167 (2008)]
- Копаев Ю В, Белявский В И, Капаев В В УФН 178 202 (2008) [Kopaev Yu V, Belyavskii V I, Kapaev V V Phys. Usp. 51 191 (2008)]
- Плакида Н М Высокотемпературные сверхпроводники (М.: Междунар. программа образования, 1996) [Plakida N M High-Temperature Superconductivity (Berlin: Springer, 1995)]
- Anderson P W The Theory of Superconductivity in the High-T_c Cuprates (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1997)
- 13. Schrieffer J R (Ed.) Handbook of High-Temperature Superconductivity (New York: Springer, 2007)
- 14. Bennemann K, Ketterson J B (Eds) *Superconductivity* Vols 2 (Berlin: Springer, 2008)
- 15. Kamihara Y et al. J. Am. Chem. Soc. 130 3296 (2008)
- Shaked H et al. Crystal Structures of the High-T_c Superconducting Copper-Oxides (Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1994)
- Садовский М В "Модели псевдощелевого состояния в высокотемпературных сверхпроводниках", в сб. Струны, браны, ре-

шетки, сетки, псевдощели и пылинки: Труды семинара им. И.Е. Тамма (М.: Научный Мир, 2007) с. 357 – 441; Sadovskii M V, cond-mat/0408489

- 18. Hüfner S et al. Rep. Prog. Phys. 71 062501 (2008)
- 19. Pennington C H, Stenger V A Rev. Mod. Phys. 68 855 (1996)
- 20. Mackenzie A P, Maeno Y Rev. Mod. Phys. 75 657 (2003)
- Овчинников С Г УФН 173 27 (2003) [Ovchinnikov S G Phys. Usp. 46 21 (2003)]
- Vinod K, Varghese N, Syamaprasad U Supercond. Sci. Technol. 20 R31 (2007)
- Putti M, Vaglio R, Rowell J M Supercond. Sci. Technol. 21 043001 (2008)
- 24. Kamihara Y et al. J. Am. Chem. Soc. 128 10012 (2006)
- 25. Watanabe T et al. *Inorg. Chem.* **46** 7719 (2006)
- 26. Chen G F et al. Phys. Rev. Lett. 101 057007 (2008); arXiv:0803.0128
- 27. Zhu X et al. Supercond. Sci. Technol. 21 105001 (2008)
- 28. Sefat A S et al. Phys. Rev. B 77 174503 (2008); arXiv:0803.2528
- 29. Chen X H et al. *Nature* **453** 761 (2008); arXiv:0803.3603
- 30. Chen G F et al. Phys. Rev. Lett. 100 247002 (2008); arXiv:0803.3790
- 31. Ren Z-A et al. Europhys. Lett. 82 57002 (2008); arXiv:0803.4234
- 32. Chen G F et al. Chin. Phys. Lett. 25 2235 (2008); arXiv:0803.4384
- 33. Ren Z-A et al. Europhys. Lett. 83 17002 (2008); arXiv:0804.2582
- 34. Lu W et al. Solid State Commun. 148 168 (2008); arXiv:0804.3725
- Yang J et al. Supercond. Sci. Technol. 21 082001 (2008); ar-Xiv:0804.3727
- 36. Wen H-H et al. Europhys. Lett. 82 17009 (2008); arXiv:0803.3021
- 37. Wang C et al. Europhys. Lett. 83 67006 (2008); arXiv:0804.4290
- 38. Takahashi H et al. *Nature* **453** 376 (2008)
- 39. Zocco D A et al. Physica C 468 2229 (2008); arXiv:0805.4372
- 40. Garbarino G et al., arXiv:0808.1132
- 41. Tegel M et al., arXiv:0810.2120
- 42. Han F et al., arXiv:0810.2475
- Matsuishi S et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 113709 (2008); ar-Xiv:0810.2351
- 44. Zhu X et al., arXiv:0810.2531
- Rotter M, Tegel M, Johrendt D Phys. Rev. Lett. 101 107006 (2008); arXiv:0805.4630
- 46. Chen G F et al. Chinese Phys. Lett. 25 3403 (2008); arXiv:0806.1209
- 47. Sasmal K et al. Phys. Rev. Lett. 101 107007 (2008); arXiv:0806.1301
- Alireza P L et al. J. Phys. Condens. Matter (in press); ar-Xiv:0807.1896
- 49. Sefat A S et al. Phys. Rev. Lett. 101 117004 (2008); arXiv:0807.2237
- 50. Wang X C et al., arXiv:0806.4688
- 51. Tapp J H et al. Phys. Rev. B 78 060505(R) (2008)
- 52. Hsu F-C et al., arXiv:0807.2369
- 53. Mizuguchi Y et al. Appl. Phys. Lett. 93 152505 (2008); ar-Xiv:0807.4315
- 54. Fang M H et al., arXiv:0807.4775
- Кожевников В Л и др. Письма в ЖЭТФ 87 747 (2008) [Kozhevnikov V L et al. JETP Lett. 87 649 (2008)]; arXiv:0804.4546
- 56. Ge J, Cao S, Zhang J, arXiv:0807.5045
- 57. Li Z et al. *Phys. Rev. B* **78** 060504(R) (2008); arXiv:0803.2572
- 58. Ronning F et al. J. Phys. Condens. Matter 20 342203 (2008); arXiv:0807.3788
- 59. Klimczuk T et al., arXiv:0808.1557
- Ozawa T C, Kauzlarich S M Sci. Technol. Adv. Mater. 9 033003 (2008); arXiv:0808.1158
- 61. Rotter M et al. Phys. Rev. B 78 020503(R) (2008); arXiv:0805.4021
- 62. Nomura T et al. Supercond. Sci. Technol. 21 125028 (2008); arXiv:0804.3569
- 63. Zhigadlo N D et al. J. Phys. Condens. Matter 20 342202 (2008); arXiv:0806.0337
- 64. Jia Y et al. Appl. Phys. Lett. 93 032503 (2008); arXiv:0806.0532
- 65. Ni N et al. Phys. Rev. B 78 014507 (2008); arXiv:0806.1874
- 66. Zhang S B et al., arXiv:0809.1905
- 67. Wang X F et al., arXiv:0806.2452
- 68. Yuan H Q et al., arXiv:0807.3137
- 69. de la Cruz C et al. Nature 453 899 (2008); arXiv:0804.0795
- 70. Luetkens H et al., arXiv:0806.3533

¹⁰ Признаки псевдощелевого поведения до сих пор отмечались только в данных по ЯМР, и пока неясно, имеется ли в новых сверхпроводниках отдельная псевдощелевая область на фазовой диаграмме, как в купратах, с соответствующей перестройкой электронного спектра, типа формирования "дуг" Ферми и т.п.

- 71. Zhao J et al. Nature Mater. 7 953 (2008); arXiv:0806.2528
- 72. Markert J T, Dalichaouch Y, Maple M B, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors I* (Ed. D M Ginsberg) (Singapore: World Scientific, 1989) [см. перевод Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников Т. 1 (Под ред. Д М Гинзберга) (М.: Мир, 1990) с. 265]
- 73. Qiu Y et al., arXiv:0806.2195

1270

- 74. Chen Y et al. Phys. Rev. B 78 064515 (2008); arXiv:0807.0662
- 75. Drew A J et al., arXiv:0807.4876
- 76. Huang Q et al., arXiv:0806.2776
- 77. Zhao J et al. Phys. Rev. B 78 140504(R) (2008); arXiv:0807.1077
- 78. Chen H et al., arXiv:0807.3950
- 79. Bao W et al., arXiv:0809.2058
- 80. Ding L et al. Phys. Rev. B 77 180510(R) (2008); arXiv:0804.3642
- 81. Dong J K et al., arXiv:0806.3573
- 82. Mu G et al., arXiv:0808.2941
- 83. Nakai Y et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 073701 (2008); arXiv:0804.4765
- 84. Fukuzawa H et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 093706 (2008); arXiv:0806.4514
- 85. Mukuda H et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 093704 (2008); arXiv:0806.3238
- 86. Matano K et al. *Europhys. Lett.* **83** 57001 (2008); arXiv:0806.0249
- 87. Ning F L et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 103705 (2008); arXiv:0808.1420
- 88. Kotegawa H et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 113703 (2008); arXiv:0808.0040
- 89. Chen T Y et al. *Nature* **453** 1224 (2008); arXiv:0805.4616
- 90. Millo O et al. Phys. Rev. B 78 092505 (2008); arXiv:0807.0359
- 91. Pan M H et al., arXiv:0808.0895
- 92. Wang Y et al., arXiv:0806.1986
- 93. Dubroka A et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097011 (2008); arXiv:0805.2415
- 94. Boris A V et al., arXiv:0806.1732
- 95. Yang J et al., arXiv:0807.1040
- 96. Li G et al. Phys. Rev. Lett. 101 107004 (2008); arXiv:0807.1094
- 97. Ferrell R A, Glover R E (III) Phys. Rev. 109 1398 (1958)
- 98. Tinkham M, Ferrell R A Phys. Rev. Lett. 2 331 (1959)
- 99. Qiu Y et al. Phys. Rev. B 78 052508 (2008); arXiv:0805.1062
- 100. Christianson A D et al. Phys. Rev. Lett. 101 157001 (2008); arXiv:0807.3370
- 101. Singh D J, Du M-H Phys. Rev. Lett. 100 237003 (2008); arXiv:0803.0429
- 102. Mittal R et al. Phys. Rev. B 78 104514 (2008); arXiv:0807.3172
- 103. Higashitaniguchi S et al., arXiv:0807.3968
- 104. Fukuda T et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 103715 (2008); arXiv:0808.0838
- 105. Zbiri M et al., arXiv:0807.4429
- 106. Zhao J et al. Phys. Rev. Lett. 101 167203 (2008); arXiv:0808.2455
- 107. Ewings R A et al., arXiv:0808.2836
- 108. Lebègue S Phys. Rev. B 75 035110 (2007)
- Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A Phys. Rev. Lett. 101 026403 (2008); arXiv:0803.2703
- 110. Mazin I I et al. Phys. Rev. Lett. 101 057003 (2008); arXiv:0803.2740
- 111. Xu G et al. Europhys. Lett. 82 67002 (2008)
- Shein I R, Ivanovskii A L Письма в ЖЭТФ 88 115 (2008); [JETP Lett. 88 107 (2008)]; arXiv:0806.0750
- 113. Singh D J Phys. Rev. B 78 094511 (2008); arXiv:0807.2643
- 114. Ma F, Lu Z-Y, Xiang T, arXiv:0806.3526
- Шеин И Р, Ивановский А Л Письма в ЖЭТФ 88 377 (2008) [Shein I R, Ivanovskii A L LETP Lett. 88 (5) (2008)]
- 116. Subedi A et al. Phys. Rev. B 78 134514 (2008); arXiv:0807.4312
- Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V Πисьма в ЖЭΤΦ 87 647 (2008) [JETP Lett. 87 560 (2008)]; arXiv:0804.1239
- Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V Πисьма в ЖЭΤΦ 88
 155 (2008) [JETP Lett. 88 144 (2008)]; arXiv:0806.2630
- Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V Πисьма в ЖЭΤΦ 88 621 (2008) [JETP Lett. 88 543 (2008)]; arXiv:0807.1010
- Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V Πисьма в ЖЭΤΦ 88 777 (2008) [JETP 88 (10) (2008)]; arXiv:0810.3377

121. Andersen O K Phys. Rev. B 12 3060 (1975); Gunnarsson O, Jepsen O, Andersen O K Phys. Rev. B 27 7144 (1983); Andersen O K, Jepsen O Phys. Rev. Lett. 53 2571 (1984)

[УФH 2008

- Goshchitskii B N, Kozhevnikov V L, Sadovskii M V Int. J. Mod. Phys. B 2 1331 (1988)
- 123. Kuroki K et al. Phys. Rev. Lett. 101 087004 (2008)
- 124. Chong S V, Mochiji T, Kadowaki K, arXiv:0808.0288
- 125. Yang J et al., arXiv:0809.3582
- 126. Shein I R, Ivanovskii A L, arXiv:0810.3498
- 127. Raghu S et al. Phys. Rev. B 77 220503(R) (2008); arXiv:0804.1113
- 128. Cao C, Hirschfeld PJ, Cheng H-P Phys. Rev. B 77 220506(R) (2008); arXiv:0803.3236
- 129. Kuroki K et al., arXiv:0803.3325
- 130. Korshunov M M, Eremin I, arXiv:0804.1793
- 131. Liu C et al. Phys. Rev. B 78 140509(R) (2008); arXiv:0806.2147
- 132. Yang L X et al., arXiv:0806.2627
- 133. Liu C et al., arXiv:0806.3453
- 134. Liu H et al., arXiv:0806.4806
- 135. Zhao L et al. Chinese Phys. Lett. 25 4402 (2008); arXiv:0807.0398
- 136. Ding H et al. Europhys. Lett. 83 47001 (2008); arXiv:0807.0419
- 137. Wray L et al., arXiv:0808.2185
- 138. Zhang Y et al., arXiv:0808.2738
- 139. Zabolotnyy V B et al., arXiv:0808.2454
- 140. Evtushinsky D V et al., arXiv:0809.4455
- 141. Sato T et al., arXiv:0810.3047
- 142. Damascelli A, Hussain Z, Shen Z-X Rev. Mod. Phys. 75, 473 (2003)
- 143. Sebastian S E et al., arXiv:0806.4726
- 144. Coldea A I et al. J. Phys. Condens. Matter 20 422203 (2008); arXiv:0807.4890
- 145. Metzner W, Vollhardt D Phys. Rev. Lett. 62 324 (1989)
- Vollhardt D, in Correlated Electron Systems (Ed. V J Emery) (Singapore: World Scientific, 1993) p. 57
- 147. Pruschke Th, Jarrell M, Freericks J K Adv. Phys. 44 187 (1995)
- Изюмов Ю А УФН 165 403 (1995) [Izyumov Yu A Phys. Usp. 38 385 (1995)]
- 149. Georges A et al. Rev. Mod. Phys. 68 13 (1996)
- 150. Kotliar G, Vollhardt D Phys. Today 57 (3) 53 (2004)
- 151. Kotliar G et al. Rev. Mod. Phys. 78 865 (2006)
- 152. Held K Adv. Phys. 56 829 (2007)
- Haule K, Singh J H, Kotliar G Phys. Rev. Lett. 100 226402 (2008); arXiv:0803.1279
- 154. Shorikov A O et al., arXiv:0804.3283
- 155. Anisimov V I et al., arXiv:0807.0547
- 156. Miyake T et al., arXiv:0808.2442
- 157. Anisimov V I et al., arXiv:0810.2629
- 158. Aryasetiawan F et al. Phys. Rev. B 70 195104 (2004)
- 159. Miyake T, Aryasetiawan F Phys. Rev. B 77 085122 (2008)
- 160. Anisimov V I, Gunnarsson O Phys. Rev. B 43 7570 (1991)
- 161. Kurmaev E Z et al., arXiv:0805.0668

170. Копаев Ю В Труды ФИАН 86 3 (1975)

171. Волков Б А Труды ФИАН 104 3 (1978)

- 162. Yildirim T Phys. Rev. Lett. 101 057010 (2008); arXiv:0804.2252
- 163. Mazin I I et al. Phys. Rev. B 78 085104 (2008); arXiv:0806.1869
- 164. Mazin I I, Johannes N D Nature Phys. (in press); arXiv:0807.3737
- Москаленко В А, Палистрант М Е, Вакалюк В М УФН 161 (8)
 155 (1991) [Moskalenko V A, Palistrant M E, Vakalyuk V M Sov. Phys. Usp. 34 717 (1991)]
- Barzykin V, Gor'kov L Р Письма в ЖЭТФ 88 142 (2008) [JETP Lett. 88 131 (2008); arXiv:0806.1933
- 167. Келдыш Л В, Копаев Ю В ФТТ 6 2791 (1964) [Keldysh L V, Kopaev Yu V Sov. Phys. Solid State 6 2219 (1965)]
- 168. Козлов А Н, Максимов Л А ЖЭТФ 49 1284 (1965) [Kozlov A N, Maksimov L A Sov. Phys. JETP 22 889 (1966)]
- 169. Halperin B I, Rice T M, in *Solid State Physics* (Eds F Seitz, D Turnball, H Ehrenreich) Vol. 21 (New York: Academic Press, 1968) p. 115

 Воловик Г Е, Горьков Л П Письма в ЖЭТФ 39 550 (1984) [Volovik G E, Gor'kov L P JETP Lett. 39 674 (1984)]

- Воловик Г Е, Горьков Л П ЖЭТФ 88 1412 (1985) [Volovik G E, Gor'kov L P Sov. Phys. JETP 61 843 (1985)]
- 174. Parker D et al. Phys. Rev. B 78 134524 (2008); arXiv:0807.3729
- 175. Allen P B, Dynes R C Phys. Rev. B 12 905 (1975)
- 176. Eschrig H, arXiv:0804.0186
- 177. Bhoi D, Mandal P, Choudhury P Supercond. Sci. Technol. 21 125021 (2008); arXiv:0808.2695
- 178. Allen P B, Pickett W E, Krakauer H Phys. Rev. B 37 7482 (1988)
- 179. Liu R H et al., arXiv:0810.2694

- 180. Qi X-L et al., arXiv:0804.4332
- Chubukov A V, Efremov D, Eremin I *Phys. Rev B* 76 134512 (2008); arXiv:0807.3735
- 182. Гинзбург В Л, Киржниц Д А (Ред.) Проблема высокотемпературной сверхпроводимости (М.: Наука, 1977) [Ginzburg V L, Kirzhnits D A (Eds) High-Temperature Superconductivity (New York: Consultants Bureau, 1982)]

High-temperature superconductivity in layered iron compounds

M.V. Sadovskii

Institute of Electrophysics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Amundsena 106, 620016 Ekaterinburg, Russian Federation Tel. (7-343) 267-8786 Fax (7-343) 267-8794 E-mail: sadovski@iep. uran. ru

Basic experimental data are presented for a new class of high-temperature superconductors, layered iron compounds of the types *REO*FeAs (RE = La, Ce, Nd, Pr, Sm, ...), AFe_2As_2 (A = Ba, Sr, ...), AFeAs (A = Li, ...) and FeSe(Te). The electronic spectra of these compounds are discussed, including the effect of correlations and the spectrum and role of collective excitations (phonons and spin waves). Basic models for describing various types of magnetic ordering and Cooper pairing are reviewed.

PACS numbers: 74.20.-z, 74.25.-q, 74.62.-c, 74.70.-b

Bibliography — 182 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 178 (12) 1243-1271 (2008)

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812b.1243

Requested by the Editorial Board 31 May 2008, received 31 October 2008

Physics - Uspekhi 51 (12) (2008)