

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Новый класс высокотемпературных сверхпроводников в FeAs-системах

Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев

Дается систематический обзор нового класса высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в слоистых соединениях на основе железа, который включает в себя соединения типа $REOFeAs$ (RE — редкоземельный элемент), AFe_2As_2 (A = Ba, Sr, Ca), $LiFeAs$ и др. При стехиометрическом составе все соединения этого класса являются антиферромагнитными нормальными металлами, но при допировании элементами с другой валентностью становятся сверхпроводниками (наивысшая на сегодня температура СП-перехода $T_c = 55$ К). Обязательным структурным элементом этих соединений являются слои, образуемые $FeAs_4$ -комплексами. Орбитали 3d Fe формируют состояния вблизи уровня Ферми. Электронная структура различных соединений класса FeAs едина: поверхность Ферми является многоголистной и состоит из двух дырочных карманов в центре зоны Бриллюзона и двух электронных карманов в ее углах. Это показано теоретически и подтверждено экспериментально. Детально рассматриваются СП-свойства: зависимости T_c от уровня допирования, внешнего давления, критических магнитных полей и сверхпроводящего параметра порядка (ПП). Показана противоречивость выводов о симметрии ПП по данным различных измерений. Анализируются транспортные, магнитные и СП-свойства FeAs-систем в сравнении с таковыми купратов. Описываются основные электронные модели соединений, учитывающие их электронную структуру и близость допированных соединений к антиферромагнитному упорядочению, для объяснения механизмов электронного спаривания. Показано, что в отличие от купратов сверхпроводящие FeAs-системы являются слабо (или умеренно) коррелированными и не находятся вблизи моттхаббардовского перехода. Делается вывод о том, что физические свойства FeAs-соединений в значительной степени объяснены, за исключением вопроса о симметрии СП-параметра порядка.

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

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812d.1307

Содержание

1. Введение (1307).

2. Соединения типа $REOFeAs$ (1308).

2.1. Кристаллохимия и основные физические свойства допированных соединений. 2.2. Магнитные свойства. 2.3. Электронная структура. 2.4. Симметрия сверхпроводящего параметра порядка.

3. Соединения типа AFe_2As_2 (A = Ba, Sr, Ca) (1318).

3.1. Электронная структура. 3.2. Сверхпроводящий параметр порядка. 3.3. Допирование и давление. 3.4. Магнетизм.

4. Соединения типа $LiFeAs$ и $FeSe$ (1323).

4.1. Электронная структура и сверхпроводимость в $LiFeAs$. 4.2. Сверхпроводимость в соединениях типа $FeSe$.

5. Теоретические модели (1324).

5.1. Задачи теории. 5.2. Минимальная двухзонная модель.

Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. Институт физики металлов УрО РАН,
ул. С. Ковалевской 18, 620219 Екатеринбург, Российской Федерации
Тел. (343) 374-41-93, (343) 374-41-83

Факс (343) 374-52-44

E-mail: yuri.izymov@imp.uran.ru, kurmaev@ifmlrs.uran.ru

Статья поступила 1 сентября 2008 г.

5.3. s^+ -симметрия параметра порядка. 5.4. Вывод эффективного гамильтониана. 5.5. Роль электронных корреляций.

6. Заключение (1331).

Список литературы (1333).

1. Введение

Первое сообщение о сверхпроводимости $LaOFeAs$ [1] появилось еще в 2006 г., но температура T_c сверхпроводящего перехода оказалась мала — $T_c = 3,5$ К. Аналогично, для $LaONiP$ было получено значение $T_c = 4,5$ К [2]. Прорыв произошел в феврале 2008 г., когда Камихара обнаружил сверхпроводимость с $T_c = 26$ К в допированном фтором соединении $LaO_{1-x}F_xFeAs$ [3]. Вслед за этим несколько китайских групп, заменяя La редкоземельными элементами, получили значительно более высокие значения, а именно: $T_c = 41$ К в $CeO_{1-x}F_xFeAs$ [4], $T_c = 52$ К в $PrO_{1-x}F_xFeAs$ [5] — и достигли $T_c = 55$ К в $SmO_{1-x}F_xFeAs$ [6].

Исходные недопированные соединения являются антиферромагнитными (AFM) металлами, в которых магнитное упорядочение возникает при температуре Нееля $T_N \approx 140$ К (в $LaOFeAs$) совместно со структурным фазовым переходом из тетрагональной фазы в орторомбическую. При замещении кислорода фтором

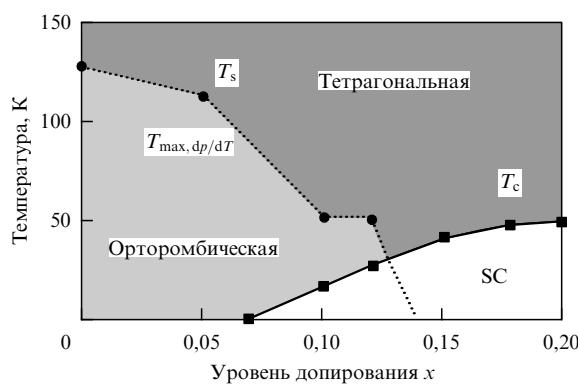


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма для соединений $REO_{1-x}FxFeAs$ (RE — редкоземельный элемент) на плоскости (T, x) , T_s — температура структурного перехода [7].

T_N резко уменьшается с возрастанием концентрации F и при $x \approx 0,1$ дальний магнитный порядок исчезает и возникает сверхпроводящее состояние. Типичная для соединений этого типа фазовая диаграмма на плоскости (T, x) показана на рис. 1 [7].

Ситуация здесь напоминает о фазовых диаграммах высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) купратов, для которых, например для $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$, имеет место аналогичная фазовая диаграмма. В купратах сверхпроводимость возникает в соединениях типа La_2CuO_4 , также являющихся AFM в стехиометрическом составе, при замещении лантанта стронцием. В обеих системах допирование привносит носители заряда (электроны или дырки), что подавляет AFM-упорядочение и создает условия для куперовского спаривания. Указанная аналогия позволила предположить, что в новых FeAs-сверхпроводниках высокотемпературная сверхпроводимость обусловлена близостью системы к магнитному фазовому переходу, при этом высокие значения T_c обусловлены спариванием носителей заряда через спиновые флуктуации.

Аналогия между FeAs-системами и купратами становится более глубокой, если сравнить их кристаллическую структуру. FeAs-системы построены с помощью чередования FeAs-плоскостей, разделенных LaO-плоскостями, подобно тому, как в купратах чередующиеся CuO_2 -плоскости разделены LaBa- или YBa-плоскостями. Благодаря слоистой структуре системы обоих типов сильно анизотропны, и электронные состояния в них квазидвумерны.

Вслед за соединениями $REOFeAs$ (RE — редкоземельный элемент) вскоре были обнаружены соединения типа AFe_2As_2 , $A = Ba, Sr, Ca$, отличающиеся тем, что в них чередуются пары FeAs-плоскостей (двухслойки), подобно двухслойкам в купратах типа $YBa_2Cu_3O_6$. В допированных AFe_2As_2 сразу же была обнаружена сверхпроводимость с $T_c = 38$ К [8]. Затем был открыт еще один класс FeAs-систем — соединение $LiFeAs$, в котором FeAs-плоскости разделены слоями Li. Замечательно, что в этом соединении сверхпроводимость с $T_c = 18$ К возникает без всякого допирования [9, 10].

Аналогичным свойством обладают соединения еще одного структурного типа: $FeSe$, FeS и $FeTe$, очень похожие на соединения FeAs-группы. Эти новые соединения построены из плоскостей $FeSe$, в которых, подобно FeAs-структуркам, чередуются квадратные слои атомов

Fe, каждый из которых окружен тетраэдром атомов Se или Te, но они не разделены никакими другими слоями. В одном из таких соединений $FeSe$ при давлении $\sim 1,5$ ГПа обнаружена сверхпроводимость с $T_c = 27$ К [11].

Итак, сейчас мы имеем три класса соединений, построенных из FeAs-плоскостей: $LaOFeAs$, AFe_2As_2 , $LiFeAs$, и аналогичные соединения типа $FeSe$, в которых обнаруживается сверхпроводимость с высокими T_c . Их физические свойства во многом схожи и обусловлены поведением однотипной кристаллической структуры, включающей в себя во всех случаях общий элемент — FeAs-слои. Детальные физические исследования подтверждают это предположение.

Результаты расчетов электрон-фононной связи в этих соединениях показали [12, 13], что стандартный электрон-фононный механизм спаривания не может обеспечить столь высокие значения T_c в новых соединениях.

2. Соединения типа $REOFeAs$

2.1. Кристаллохимия и основные физические свойства допированных соединений

Наиболее высокие значения T_c получены в ряду допированных соединений $REOFeAs$, где RE — редкоземельный элемент (табл. 1). Все соединения при комнатной температуре имеют тетрагональную структуру с пространственной группой $P4/nmm$. Их кристаллическая структура формируется чередующимися FeAs-слоями, разделенными слоем LaO. FeAs-слой представляет собой на самом деле три близко расположенные друг к другу атомные плоскости, образующие квадратную решетку из атомов Fe, а сверху и снизу от нее находятся квадратные решетки из атомов As, расположенные относительно Fe-плоскости так, что каждый атом Fe окружен тетраэдром из атомов As. Другими словами, FeAs-слой сформирован $FeAs_4$ -комплексами. Слои FeAs и LaO разделены расстоянием 1,8 Å.

Таблица 1. Максимальные температуры сверхпроводящего перехода, полученные при допировании соединений $REOFeAs$

RE	T_c , К	Литература	a , Å*	b , Å*
Y	46,5	[14]		
La	41	[15]	4,035	8,740
Ce	41	[4]	3,996	8,648
Pr	52	[5]	3,925	8,595
Nd	51,9	[16]	3,940	8,496
Sm	55	[6]	3,940	8,496
Gd	53,5	[17]		
Tb	48,5	[14]	3,898	8,404
Dy	52,2	[14]		
Ho	50,3	[14]		

* Параметры решетки недопированных соединений.

Кристаллическая структура соединения $LaOFeAs$ показана на рис. 2а. Параметры решетки для соединений $REOFeAs$ представлены в табл. 1. Как видно, тетрагональная элементарная ячейка имеет довольно вытянутую форму, что и обуславливает сильную анизотропию всех ее свойств и квазидвумерный характер электронных состояний. Ближайшими к атому Fe являются атомы As, которые разделяют ближайшие соседние атомы Fe, так что процессы переноса электронов по железной подре-

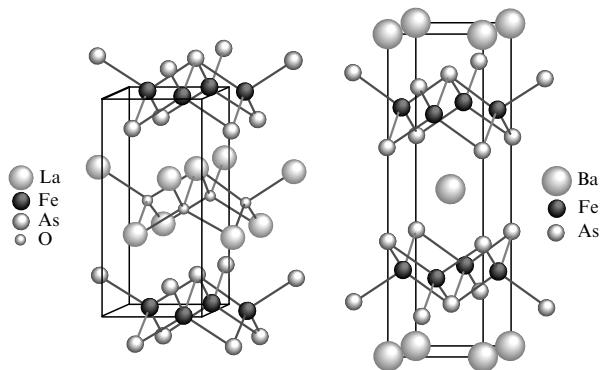


Рис. 2. Кристаллическая структура соединений LaOFeAs и BaFe₂As₂.

шетке обусловлены Fe–As-гибридизацией, при этом обменное взаимодействие между Fe-атомами осуществляется не непосредственно, а через атомы As.

Кристаллохимические свойства соединений LaOFeAs определяются конфигурацией внешних электронных оболочек атомов Fe(4s4p3d), As(4s4p), La(6s5d4f), O(2s2p). Валентность ионов в соединении определяется формулой La³⁺O²⁻Fe²⁺As³⁻.

При замещении O атомом F лишний электрон переходит в FeAs-слой; такой процесс принято называть электронным дипирированием. При замещении La, например, Sr в LaO-слое образуется электронная вакансия, которую заполняет электрон, переходящий из FeAs-слоя, создавая таким образом в нем дырку. Такой процесс называется дырочным дипирированием. Перераспределение электронов между LaO- и FeAs-слоями при дипирировании приводит к результирующей проводимости соединения, природа носителей в котором может быть определена экспериментально по знаку холловской константы R_H .

Измерения эффекта Холла были произведены на соединении La_{0.9}F_{0.1}FeAs [18] с $T_c = 24$ К вскоре после открытия Камихарой и др. [3] сверхпроводимости этого соединения с $T_c = 26$ К. В работе [18] обнаружено, что значение R_H является отрицательным и слабо зависит от температуры, вплоть до $T = 240$ К. Это указывает на то, что в проводимости доминируют электронные носители. По измеренным при $T \approx 100$ К значениям коэффициента Холла было определено число носителей $n \approx 9,8 \times 10^{20}$ см⁻³. Эти результаты авторы работы [18] подтвердили в [19]. На другом образце — La_{0.89}F_{0.11}FeAs с $T_c = 28,2$ К — измерение R_H при температуре, слегка превышающей T_c , показало, что плотность электронных носителей $n \approx 1 \times 10^{21}$ см⁻³ [20] фактически совпадает с полученной в работах [18, 19]. Соединения с другими редкоземельными элементами, например Nd_{0.82}F_{0.18}FeAs [21], также показывают электронную природу носителей.

Замечательным фактом является открытие ВТСП в соединениях REOFeAs, не дипирированных фтором, но имеющих дефицит кислорода. Так, в работе [22] сообщается об обнаружении высоких T_c в соединениях La_{0.6}FeAs ($T_c = 28$ К), La_{0.75}FeAs ($T_c = 20$ К), Nd_{0.6}FeAs ($T_c = 53$ К). В работах [4–6, 15–17] приведены данные о соединениях REO_{1- δ} FeAs для RE = Sm, Nd, Pr, Ce, La. Наивысшее для этих соединений значение $T_c = 55$ К получено в системе SmO_{1- δ} FeAs. Таким образом, дипирирование фтором и наличие кисло-

родных вакансий оказывают в этом случае одно и то же воздействие на исходные стехиометрические соединения: создают электронные носители, подавляют AFM-упорядочение и приводят к возникновению сверхпроводящего состояния.

Рассмотрим теперь эффекты замещения редкоземельного элемента дипантом с другой валентностью. При замещении трехвалентного RE^{3+} четырехвалентным элементом осуществляется электронное дипирирование. В качестве примера приведем систему Gd_{1-x}Th_xOFeAs, в которой Gd³⁺ замещен Th⁴⁺. При $x \approx 0,1$ в этом соединении возникает сверхпроводимость с $T_c = 55$ К [23].

Совершенно другая ситуация возникает при замещении иона RE^{3+} двухвалентным элементом. Так, при замещении La³⁺ в соединении LaOFeAs ионом Sr²⁺ происходит дырочное дипирирование. Соединение La_{1-x}Sr_xOFeAs при концентрации Sr до $x = 0,13$ становится сверхпроводником с $T_c = 25$ К [24]. Это первый сверхпроводник в FeAs-системе, полученный посредством дырочного дипирирования, о чем свидетельствует измерение коэффициента Холла R_H , являющегося в этом соединении положительным [25]. Оказалось, что с возрастанием концентрации Sr AFM-порядок в исходном соединении подавляется, как обычно, и уже при $x = 0,03$ дипирированное соединение становится сверхпроводящим. Значение T_c возрастает с увеличением x и при $x \approx 0,11–0,13$ достигает величины $T_c = 25$ К. При замещении кислорода фтором $T_c = 26$ К. Заметим, что имеется своеобразная электрон-дырочная симметрия: при дипирировании исходного соединения электронами и дырками T_c возрастает примерно одинаковым образом. Однако имеется некоторое различие между этими двумя случаями дипирирования. При дипирировании Sr возрастание T_c сопровождается монотонным увеличением параметров решетки a и c , однако при дипирировании F увеличение T_c сопровождается уменьшением параметров решетки [25].

Рассмотренные примеры показывают, что сверхпроводимость в FeAs-системах может инициироваться либо электронным дипирированием (замещением кислорода фтором или созданием кислородных вакансий), либо дырочным дипирированием (замещением La атомом Sr). Эти тенденции сохраняются во всем классе REOFeAs-систем.

На начальных стадиях исследования системы REOFeAs было показано, что сверхпроводимость возникает при замещении кислорода или редкоземельного элемента дипантами, которые находятся вне слоев FeAs. Благодаря замещению кислорода фтором или образованию кислородных вакансий в FeAs-слоях возникают носители заряда, которые подавляют антиферромагнитный порядок стехиометрического соединения и приводят к сверхпроводимости. В этом отношении новые сверхпроводники аналогичны купратам, в которых замещаются элементы вне CuO₂-плоскостей.

Замещение атомов Fe в плоскостях FeAs атомами Co также приводит к подавлению антиферромагнетизма и возникновению сверхпроводимости уже при малых концентрациях дипанта. В этом отношении новые сверхпроводники различно отличаются от купратов, в которых всякое вмешательство в CuO₂-плоскости подавляет сверхпроводимость. В одновременно появившихся работах на разных образцах были

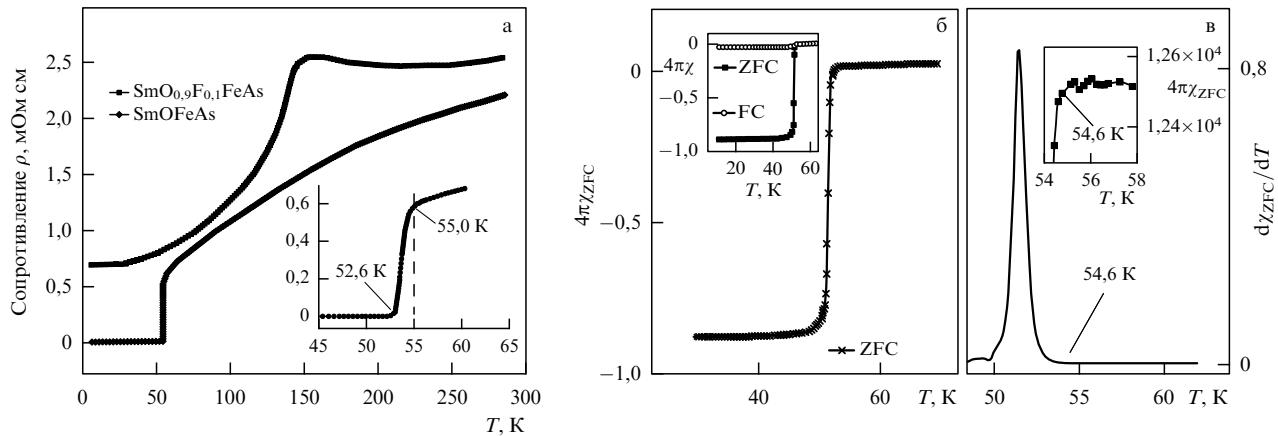


Рис. 3. Проявление сверхпроводящего состояния в соединении $\text{SmO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ в температурной зависимости (а) электросопротивления, (б) магнитной восприимчивости χ и (в) производной χ по температуре. FC — режим охлаждения в поле (field-cooling), ZFC — режим охлаждения в отсутствие поля (zero-field cooling) [6].

получены удивительные результаты для системы $\text{LaOFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ [26, 27]. При $x = 0,05$ антиферромагнетизм подавлялся, а при $x \approx 0,1$ возникала сверхпроводимость с $T_c \approx 10$ К, которая исчезала при $x > 0,15$. Согласно фазовой диаграмме этой системы на плоскости (T, x) [27] в интервале x существования сверхпроводящей фазы при $T > T_c$ обнаруживается полупроводниковая проводимость, которая сменяется при $T \approx 100$ К металлической. Аналогичные результаты получены на $\text{SmOFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ [28].

Таким образом, оказывается, что Со является эффективным донором для индуцирования сверхпроводимости. Удивительно, что сверхпроводимость сохраняется при довольно широком уровне беспорядка (широком интервале x), что, по-видимому, может являться аргументом в пользу нестандартной симметрии параметра порядка, не чувствительного к магнитным примесям [29]. Интересно отметить, что при $x = 1$ система становится ферромагнитной с температурой Кюри $T_c \approx 56$ К [26].

Отметим, что появились расчеты электронной структуры соединения $\text{LaOFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ [30], которые показали, что замещение атомов Fe атомами Со приводит к смещению уровня Ферми из его положения на крутой стороне парциальной плотности Fe 3d-состояний в область ее плавного поведения. Такое смещение уровня Ферми объясняет подавление SDW-перехода (SDW — spin density wave — волна спиновой плотности), присущего исходному состоянию LaOFeAs , в результате замещения атомов Fe атомами Со.

Обсудим теперь подробнее сверхпроводящие свойства FeAs-систем. Каким образом в эксперименте проявляется сверхпроводящее состояние допированного соединения? Для примера рассмотрим соединение $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, в котором при $x = 0,1$ получено наивысшее значение $T_c = 55$ К [6]. На рисунке 3 представлены результаты трех различных измерений: резкое падение электросопротивления при понижении температуры, резкое появление диамагнитного отклика χ в приложенном поле и острый пик в производной $d\chi/dT$. Все три аномалии происходят вблизи одной и той же температуры, которая и представляет собой температуру сверхпроводящего перехода. Кривые на рис. 3 являются типичными для всех сверхпроводящих соединений FeAs-систем.

Наряду с высокими T_c соединения FeAs-типа облашают очень большими значениями критических полей. Для примера приведем результаты исследования верхнего критического поля H_{c2} в поликристаллическом образце $\text{LaO}_{0.98}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ с $T_c = 28,2$ К [20]. Поле H_{c2} оценивается из данных по температурной зависимости электросопротивления в магнитных полях. На рисунке 4а представлены такие данные в интервале полей до 8 Тл, а на рис. 4б — извлеченные из этих данных значения $H_{c2}(T)$. Из рисунка 4б видно, что ширина резистивного перехода при приложении поля сдвигается в сторону низких температур, что характерно для сверхпроводников II рода. Температура сверхпроводящего перехода $T_c(H)$ определяется из условия, что $\rho(T_c, H)$ равно определенной доле (в процентах) сопротивления ρ_N в нормальной фазе для каждого значения поля H . Определенные таким образом величины $T_c(H)$ для $\rho = 10\% \rho_N$, $30\% \rho_N$ и $90\% \rho_N$ показаны на рис. 4б вместе с критическими полями $H_{c2}(T)$. Во всех случаях $H_{c2}(T)$ имеет линейную зависимость без всякого признака насыщения. Наклон $dH_{c2}/dT|_{T=T_c}$ равен $-0,87$ Тл K^{-1} для $\rho = 10\% \rho_N$, $-1,41$ Тл K^{-1} для $\rho = 50\% \rho_N$ и $-1,59$ Тл K^{-1} для $\rho = 90\% \rho_N$. В теории Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) H_{c2} линейно зависит от T вблизи T_c и насыщается при $T = 0$. Согласно формуле Верхамера — Гельфанд — Хоэнберга [31]

$$H_{c2}(0) \approx -0,693 T_c \left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c}. \quad (1)$$

Штриховые кривые на рис. 4б представляют собой экстраполяцию экспериментальных кривых к вычисленным таким образом значениям $H_{c2}(0)$. Для сопротивления $\rho = 90\% \rho_N$ $H_{c2}(0)$ превышает 30 Тл. Из известной формулы Гинзбурга — Ландау для корреляционной длины $\xi(0) \approx [\Phi_0/(2\pi H_{c2})]^{1/2}$, где Φ_0 — квант потока, следуют оценки: $\xi(0) \approx 48$ Å для $H_{c2}(10\% \rho_N)$, $\xi(0) \approx 36$ Å для $H_{c2}(50\% \rho_N)$ и $\xi(0) \approx 33$ Å для $H_{c2}(90\% \rho_N)$. Эти значения сравнимы с измеренными в купратах для соответствующих значений T_c .

Измеренная на том же образце холловская постоянная оказалась отрицательной (что соответствует электронным носителям заряда), при этом концентрация носителей составляла $\approx 1,7 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при комнатной

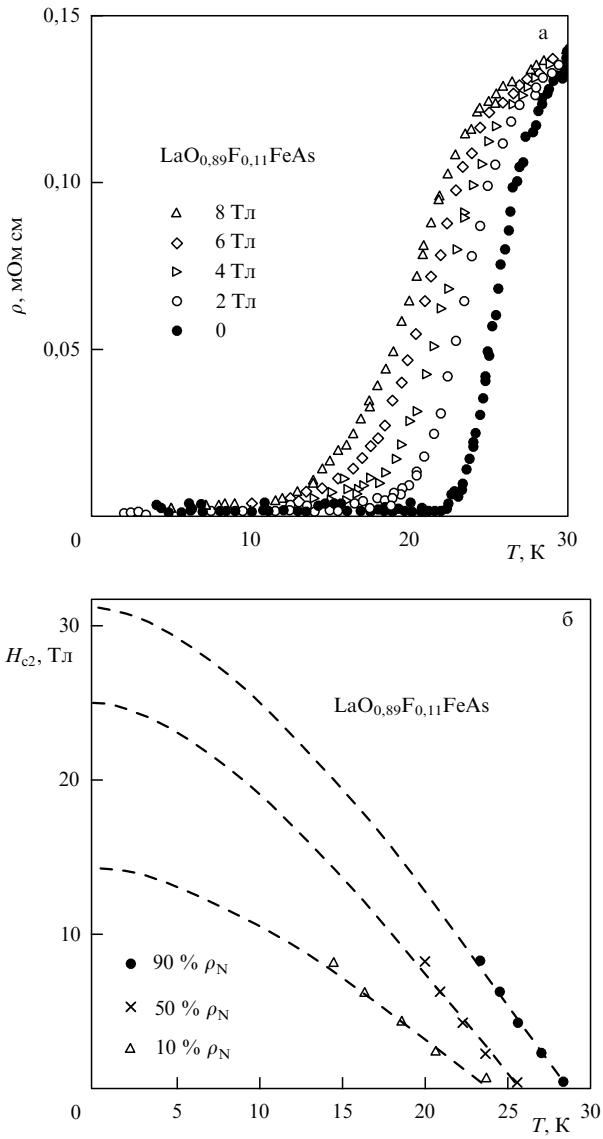


Рис. 4. Температурная зависимость (а) электросопротивления в различных магнитных полях и (б) извлеченных из этих данных значений H_{c2} для $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ [20].

температура и $\approx 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при температуре, слегка превышающей T_c (в предположении одной зоны для носителей).

Соединение LaOFeAs может быть додировано не только фтором, замещающим кислород, но и элементами, замещающими лантан, например калием. Додирование калием образует не электронные, а дырочные носители. В [32] предложена новая методика синтеза сверхпроводящих соединений на основе LaOFeAs , которая позволяет додировать их одновременно фтором и калием. Синтезированное соединение $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{FeAs}$ с $T_c = 28.5 \text{ K}$ имело $H_{c2} \approx 122 \text{ Тл}$.

Приведенные данные для исследованного образца $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ весьма типичны для всей серии сверхпроводящих соединений $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. Так, для $\text{NdO}_{0.82}\text{F}_{0.18}\text{FeAs}$ с $T_c = 51 \text{ K}$ [33] по измеренному значению $H_{c2}(48 \text{ K}) = 13 \text{ Тл}$ с помощью формулы (1) оценено критическое поле $H_{c2}(0)$: его значения находились в интервале 80–230 Тл. Измерение на монокристалле того же состава выявило [34] большую анизотропию H_{c2} . Оцененные по формуле (1) значения критического

поля в базисной плоскости и вдоль тетрагональной оси составили $H_{c2}^{ab}(0) \approx 304 \text{ Тл}$ и $H_{c2}^c(0) \approx 62–70 \text{ Тл}$. Измерения на соединении с Sm подтвердили высокие значения H_{c2} . Так, измерения теплоемкости в полях до 20 Тл на образце $\text{SmO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ с $T_c = 46 \text{ K}$ показали [35], что $[dH_{c2}/dT]_{T=T_c} = -5 \text{ Тл K}^{-1}$, что по формуле (1) дало оценку $H_{c2}(0) = 150 \text{ Тл}$. Для другого образца — $\text{SmO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{FeAs}$ [36] с $T_c = 54.6 \text{ K}$ — оценка $H_{c2}(0)$ оказалась выше: $H_{c2} \approx 200 \text{ Тл}$.

2.2. Магнитные свойства

Соединения REOFeAs при стехиометрическом составе являются антиферромагнетиками. Первые указания на возможность магнитного упорядочения в LaOFeAs дали измерения температурной зависимости электросопротивления и магнитной восприимчивости, показавшие аномалии в окрестности $T \approx 150 \text{ K}$. При этой температуре был обнаружен структурный переход из тетрагональной фазы в орторомбическую. Первоначально предполагалось, что при этой температуре происходит и магнитное упорядочение. В настоящее время полные нейтронографические исследования на реакторе в Ок-Ридже (США) уточнили ситуацию [37]. При $T \approx 155 \text{ K}$ действительно происходит структурный переход с изменением симметрии от тетрагональной пространственной группы $P4/nmm$ до моноклинной $P112/n$ при низких температурах (в некоторых случаях наблюдался переход в орторомбическую фазу $Cmma$).

Оказалось, что магнитный фазовый переход возникает при $T < T_N = 137 \text{ K}$. На нейтронограммах были обнаружены магнитные рефлексы (103), соответствующие удвоению химической ячейки вдоль оси c . Главный результат исследования LaOFeAs приведен на рис. 5а, где кружками и квадратами показана температурная зависимость магнитного рефлекса, пропорциональная квадрату магнитного параметра порядка, а на рис. 5б представлена магнитная структура, реализующаяся на атомах Fe.

Как видно из рис. 5б, полученная магнитная структура представляет собой антиферромагнитное чередование ферромагнитных цепочек в базисной плоскости и в перпендикулярном ей направлении. Эта структура вполне согласуется с теоретическими предсказаниями, следующими из расчета зонной структуры соединения [38], при этом само соединение является металлом. В этом отношении магнитное упорядочение в FeAs -соединениях разительно отличается от такого в купратах. Купрятные соединения в стехиометрическом составе показывают довольно обычное антиферромагнитное упорядочение в базисных слоях, где магнитные моменты атомов Cu антипараллельны моментам ближайших соседей медной подрешетки, при этом недодированные соединения являются моттовскими диэлектриками.

Как уже отмечалось, додирование в купратах приводит к разрушению дальнего магнитного порядка и возникновению сверхпроводящего состояния. Аналогичная ситуация имеет место и в FeAs -системах. Нейтронографические исследования додированного сверхпроводящего соединения $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($T_c = 26 \text{ K}$) показали отсутствие дальнего магнитного порядка. Таким образом, как и в купратах, сверхпроводимость здесь возникает вблизи магнитного фазового перехода, что указывает на важную роль антиферромагнитных флуктуаций в электронном спаривании.

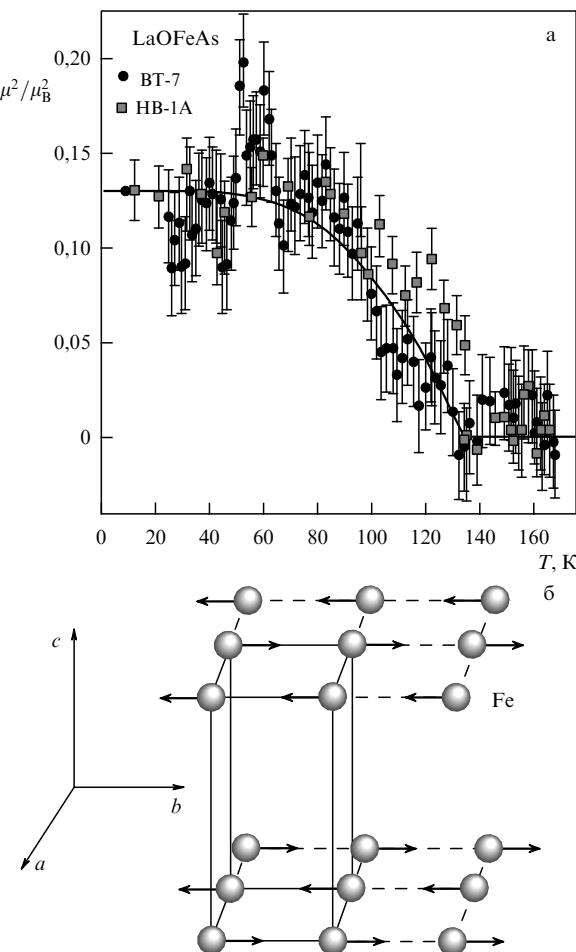


Рис. 5. (а) Интенсивность магнитного брэгговского пика в LaOFeAs по данным нейтронной дифракции в зависимости от температуры [37]. Экспериментальные точки и квадраты соответствуют измерениям на различных дифрактометрах. (б) Магнитная структура стехиометрических соединений REOFeAs ($RE = La, Ce, Nd$).

Магнитное упорядочение, изображенное на рис. 5, было обнаружено и в другом стехиометрическом соединении, а именно в NdOFeAs с $T_N = 141$ К [39].

В обоих соединениях ($RE = La, Nd$) величина магнитного момента, приходящаяся на один атом Fe, при низких T оказалась аномально малой: $0,36 \mu_B$ для La-соединения и $0,25 \mu_B$ для Nd-соединения, тогда как по предсказаниям теории она должна составлять $\sim 2 \mu_B$ [40, 41]. Этот факт до сих пор не объяснен. Конечно, наличие фruстаций (два антиферромагнитных взаимодействия между атомами Fe в базисной плоскости) должно уменьшить величину среднего магнитного момента, но трудно объяснить ее уменьшение в пять раз. Имеются, однако, расчеты электронной плотности в приближении локальной плотности (local density approximation, LDA) с учетом кулоновских корреляций ($LDA + U$) с отрицательным значением потенциала U (который следует понимать как $U_{eff} = U - J$, где J — значение хундовского обмена), приводящие к значительному уменьшению магнитного момента [42].

Нейтронографические исследования $CeO_{1-x}F_xFeAs$ [4] частично подтвердили антиферромагнитную структуру других соединений. Точнее, в базисной плоскости спины атомов Fe образуют ферромагнитные цепочки с антиферромагнитным чередованием, как на рис. 5б,

однако вдоль оси c магнитная структура не изменяется. По-видимому, это связано с особым поведением в соединениях атомов Ce, связанным со стремлением их электронов к гибридизации с другими электронами. Кстати, магнитные моменты атомов Fe в этом соединении выше — порядка $1 \mu_B$. Исследование допированного фтором соединения показывает фазовую диаграмму, аналогичную диаграммам купратов.

К цитированным работам следует добавить работу [43], в которой исследуется магнетизм в системе SmOFeAs с помощью магнитных измерений. В магнитной восприимчивости $\chi(T)$ стехиометрического соединения SmOFeAs при $T \approx 140$ К появляется аномалия, обусловленная возникновением антиферромагнитного порядка. При $T \approx 6$ К наблюдается другой пик в $\chi(T)$, который свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении подрешетки Sm. В допированном соединении Sm_{0,85}F_{0,15}FeAs антиферромагнитное упорядочение в FeAs-плоскостях подавлено, тогда как упорядочение в подрешетке Sm остается, хотя система является сверхпроводником с $T_c = 52$ К. Таким образом, мы имеем случай, в котором сверхпроводящее и магнитное упорядочение сосуществуют, правда, они реализуются на различных электронах, принадлежащих атомам Fe и Sm. Интересно отметить, что в магнитной восприимчивости SmOFeAs-системы имеется кюри-вейсовский вклад от атомов Fe, по которому оценивается величина атомного магнитного момента, составляющая порядка $1,4 \mu_B$.

Проблема аномально малых значений среднего магнитного момента атомов Fe обсуждалась в [44, 45]. В работе [44] методами мёссбауэрской и мюонной (μ SR) спектроскопии были тщательно измерены температурная зависимость намагниченности подрешетки в недопированном соединении LaOFeAs и SDW-параметр порядка. Из этих двух измерений определен средний магнитный момент атома Fe, который оказался равен $0,25 \mu_B$. Вычисления в четырехзонной модели антиферромагнетика в приближении среднего поля дали более высокое значение — $0,33 \mu_B$, что вполне ожидаемо, поскольку приближение среднего поля игнорирует флуктуации. В работе [45] вычисления электронной структуры соединения LaOFeAs и величины магнитного момента атомов Fe при предположении существования различных AFM-структур производились методами приближения локальной спиновой плотности (local spin-density approximation, LSDA) и обобщенной градиентной аппроксимации (generalized-gradient approximation, GGA). Предполагались три типа AFM-структур: AFM-1, AFM-2 и AFM-3, различающиеся ориентацией ближайших атомов Fe в базисной плоскости и между ближайшими плоскостями; одна из структур (AFM-3) с удвоением магнитной ячейки вдоль оси c соответствовала структуре, которая была определена по данным нейтронографических экспериментов. Расчеты электронной структуры соединения и средних моментов атомов Fe для каждой из трех AFM-структур были проведены для различных объемов элементарной ячейки кристалла, т.е. для различных приложенных давлений.

Результаты оказались неожиданными. При фиксированном объеме ячейки средние магнитные моменты оказались весьма чувствительными к типу AFM-структур. В окрестности равновесного объема магнитный

момент существенно меньше по величине, в особенности для структур AFM-1. Для реально существующей структуры AFM-3 величина среднего магнитного момента изменялась (в пересчете объема ячейки на внешнее давление) в три раза в интервале давлений ± 5 ГПа. При давлении 5 ГПа вычисленные моменты совпадают с измеренными экспериментально. В интервале давлений от -10 ГПа до 10 ГПа магнитный момент атомов Fe уменьшался от максимально возможного значения $2\mu_B$ практически до нуля. Таким образом, при увеличении отрицательного давления (расширение решетки) ожидается большое увеличение магнитного момента. Представляется интересным проверить это предположение на гидрированных образцах, внедрение водорода в которые имитирует отрицательное давление.

Замечательно, что в широком интервале давлений электронная структура мало меняется, тогда как величина магнитного момента изменяется существенно. Это говорит о том, что магнитное состояние соединения (его магнитная структура и величина среднего магнитного момента) является результатом тонкого баланса между кинетической энергией системы, определяющей электронную структуру в рамках LDA, и взаимодействиями электронов. Таким образом, описывать FeAs-системы в рамках представлений о локализованных спинах, например в гейзенберговской модели, весьма проблематично, поскольку эти соединения являются коллективизированными магнетиками.

Обсудим также вопрос о существовании магнитного порядка и сверхпроводимости в дипированных REOFeAs-системах. Сверхпроводящее состояние возникает вблизи состояния неустойчивости исходного (недипированного) соединения относительно магнитного упорядочения. Возникает, однако, вопрос: существуют ли следы магнитного порядка в области дипирования, где уже реализуется сверхпроводящее состояние? Детальное исследование на ряде различных FeAs-соединений пока еще не проведено, но существуют отдельные работы, в которых была обнаружена область существования двух фаз. Так, в работе [46] на примере соединения $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ с помощью μSR -спектроскопии показано, что статический магнетизм проникает в область существования сверхпроводящей фазы. В интервале концентраций $0,1 \lesssim x \lesssim 0,13$ низкоэнергетические спиновые флуктуации наблюдаются вплоть до значений x , отвечающих максимальным T_c . Соответствующая фазовая диаграмма на плоскости (T, x) представлена в [46].

2.3. Электронная структура

Расчет из первых принципов электронной структуры соединения LaOFeP, в котором впервые была обнаружена сверхпроводимость ($T_c = 4$ К), был выполнен до экспериментального обнаружения высоких T_c в этом классе соединений [47]. Расчет для LaOFeAs был проведен практически одновременно в целой серии работ [12, 13, 32, 40, 41, 48–50]. Электронная структура для соединений REOFeAs ($RE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Y}$) рассчитывалась также в [51]. Мы рассмотрим результаты расчета Сингха и Ду [48], выполненного методом присоединенных плоских волн (linearized augmented plane wave, LAPW) в рамках LDA. Расчетная плотность состояний показана на рис. 6, где наряду с полной плотностью состояний представлены парциальные вклады от d-

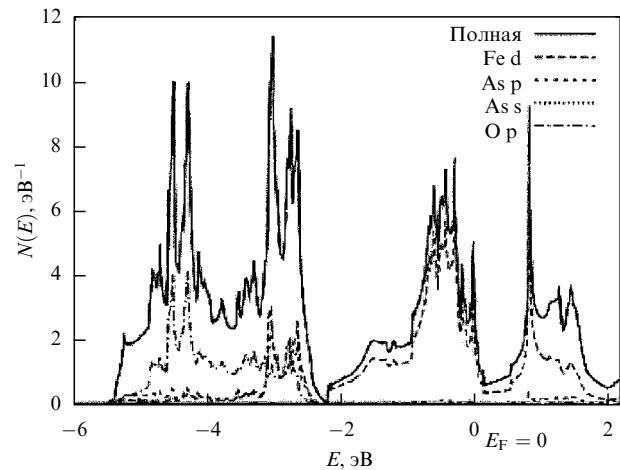


Рис. 6. Результаты LDA-расчетов полной и парциальных плотностей состояний для соединения LaOFeAs [48].

Таблица 2. Рассчитанная электронная структура соединений

Соединение	Поверхность Ферми*	Литература
LaOFeAs	2h(Γ), h(Z), 2e(M)	[12, 13, 32, 40, 48–52]
LaOFeAs	h(Z) отсутствует AFM	[41]
LaOFeP	2h(Γ), h(Z), 2e(M)	[47]
LaOFeP	ARPES**: 2h(Γ), e(M)	[54]
NdOFeAs	ARPES: h(Γ), e(M)	[53]
LaONiP	h(X), 3e(M)	[53]
LaONiAs	h(X), 2e(M)	[32]

* Указаны листы поверхности Ферми: h(Γ) и h(Z) — дырочные, центрированные около точек Γ и Z, e(M) — электронные, центрированные около точки M зоны Бриллюэна.

** Даные, полученные с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением.

орбиталей Fe, p-орбиталей O и As. Расчетные данные о поверхности Ферми приведены в табл. 2.

На уровень Ферми выходят d-состояния Fe, которые занимают область приблизительно от -2 эВ до $+2$ эВ (уровень Ферми помещен в нуль отсчета энергий). Широкая область ниже d-состояний формируется за счет p-состояний As и O. Состояния, обусловленные атомами La, приходятся на область выше энергии Ферми.

Пятикратно вырожденные d-состояния Fe в тетраэдрическом окружении атомов As расщеплены на низколежащие e_g -состояния, дважды вырожденные, и трехкратно вырожденные t_{2g} -состояния.

Зонная структура показана на рис. 7, который взят из более ранней работы Лебекю [47] только по той причине, что соответствующий рисунок из работы [48] усложнен дополнительными данными с вариацией координат атомов As в решетке, а в то же время расчеты [47] для LaOFeP идентичны расчетам для LaOFeAs. Как видно из рис. 7, имеется 12 дисперсионных кривых. Уровень Ферми пересекает две дырочных зоны, исходящие из точки Γ , и две электронных зоны, исходящие из точки M. Следует обратить внимание на плоский характер кривых в направлении ΓZ , что указывает на слабую зависимость дырочных квазичастиц от импульса k_z , поэтому поверхность Ферми в окрестности точки Γ имеет цилиндрический характер. То же самое относится к листам поверхности Ферми в окрестности

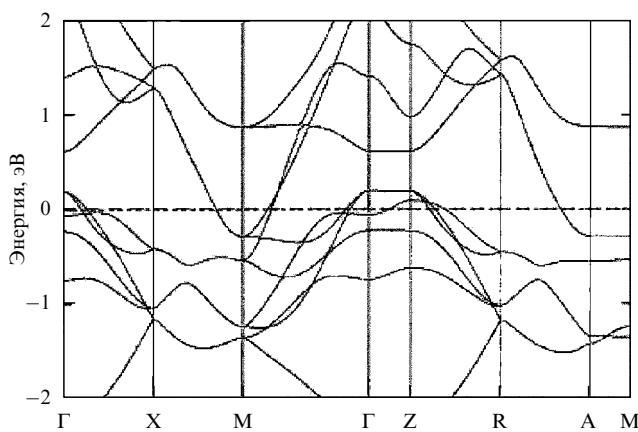


Рис. 7. Зонная структура соединения LaOFeP [47].

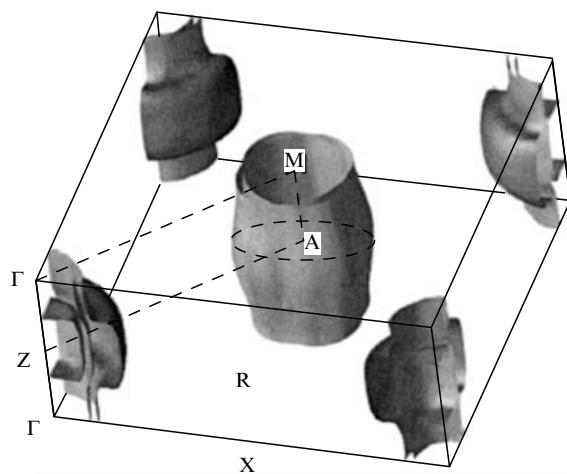


Рис. 8. Поверхность Ферми соединения LaOFeAs [48]. Симметричные точки зоны Бриллюэна: $\Gamma(0,0,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $X(1/2,0,0)$, $R(1/2,0,1/2)$, $M(1/2,1/2,0)$, $A(1/2,1/2,1/2)$ в единицах $2\pi/a$.

точки М (это следует из плоского участка кривых на линии МА).

Таким образом, в соединении LaOFeP на поверхности Ферми образуется два дырочных цилиндрических листа с осью в направлении ГZ и два электронных листа с осью вдоль МА. Это указывает на квазидвумерный характер электронных состояний, образуемых d_{xz} - и d_{xy} -орбита-

лями. Кроме указанных четырех цилиндрических листов имеется трехмерный (3D) дырочный карман, центрированный в точке Z зоны Бриллюэна (рис. 8). Трехмерный карман образован d_z -орбиталями Fe, гибридизированными с p-состояниями As и La.

Два дырочных листа и дырочный карман вместе составляют 80 % плотности состояний $N(E_F)$ на поверхности Ферми. Средняя скорость электронов на них в ху-плоскости составляет $0,81 \times 10^7$ см s^{-1} , тогда как для электронных листов — $2,39 \times 10^7$ см s^{-1} и $0,37 \times 10^7$ см s^{-1} соответственно. Отсюда следует высокая анизотропия проводимости (приблизительно равная 15), снова показывающая квазидвумерный характер электронных состояний в этом материале.

Объем, занятый двумя электронными цилиндрами (равный объему дырочных цилиндров), составляет 0,13 электрона на формульную единицу. Вычисленное значение плотности состояний $N(E_F) = 2,02$ эВ $^{-1}$ на формульную единицу и на оба направления спина. Таким образом, LaOFeAs представляет собой проводник с низкой концентрацией носителей и сравнительно высокой плотностью состояний на уровне Ферми, в отличие от купратов. На рисунках 6–8 представлены результаты расчетов для стехиометрического соединения. Электронное допирение сжимает дырочные пакеты, особенно 3D-карман, тем самым увеличивая квазидвумерность поверхности Ферми.

Многочисленные расчеты электронной структуры группы соединений типа LaOFeAs дают весьма близкие результаты: имеются плоские участки на дисперсионных кривых в окрестности уровня Ферми в направлениях ГZ и MA, которые приводят к дырочным и электронным цилиндрическим листам поверхности Ферми, свидетельствуя о двумерном характере электронных состояний в FeAs-слоях. Экспериментальная проверка этих выводов была проведена с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) [53, 54]. Так, в работе [53] получены ARPES-спектры для монокристалла $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, в которых были обнаружены карманы поверхности Ферми около точек Г и М зоны Бриллюэна (рис. 9), в соответствии с численными расчетами из первых принципов.

В работе [54] ARPES-измерения на соединении LaOFeP, проинтегрированные по углам, позволили восстановить плотность состояний в широком диапазоне энергий, которая согласуется с численными расчетами.

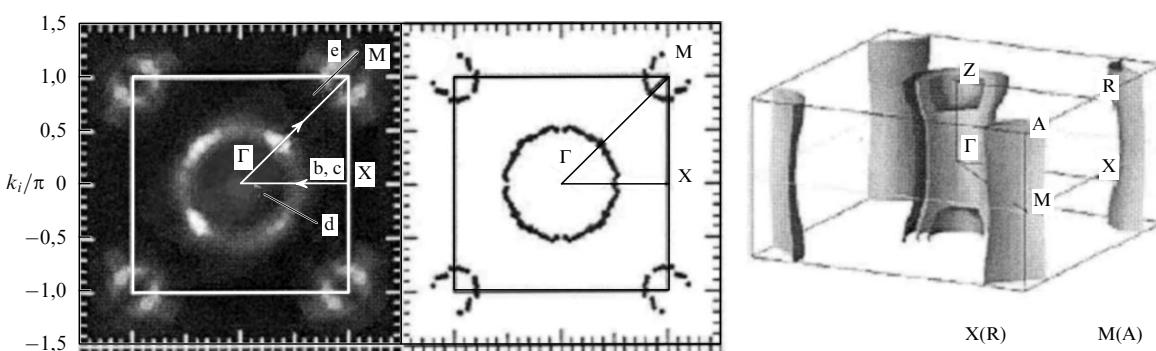


Рис. 9. Карманы поверхности Ферми, восстановленные из ARPES-измерений на монокристалле $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, и их соответствие с поверхностью Ферми, рассчитанной по методу LDA [53].

Угловые измерения фотоэмиссии зафиксировали два листа поверхности Ферми вокруг точки Γ и лист в точке M (по-видимому, вырожденный). Результаты цитированных работ позволяют сделать заключение об экспериментальном подтверждении основных черт электронной структуры соединений типа LaOFeAs.

Недавно появилась первая работа по исследованию поверхности Ферми с помощью измерения эффекта де Гааза – ван Алфена, при котором измеряются квантовые осцилляции намагниченности в магнитном поле [55]. В качестве объекта исследования было выбрано соединение LaOFeP той же кристаллической структуры, что и LaOFeAs, с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 7$ К. Этот выбор обусловлен двумя причинами: необходим монокристаллический образец, во-первых, высокой чистоты и, во-вторых, с невысоким значением верхнего критического поля ($H_{c2} \approx 0,68$ Тл для внешнего магнитного поля $B \parallel c$ и $H_{c2} = 7,2$ Тл для $B \perp c$) для того, чтобы подавить сверхпроводящее состояние в доступных экспериментальных полях. Результаты показали, что это соединение имеет две цилиндрические дырочные поверхности, центрированные в точке Γ , и две электронные поверхности, центрированные в точке M , — в полном соответствии с результатами LDA-расчета Лебекю [47], но с более высокими эффективными массами, в интервале 1,7–2,1 m_e , где m_e — масса свободного электрона. Вычисленные для этого соединения массы составляют порядка 0,8 m_e . Таким образом, мы имеем экспериментальное подтверждение, полученное с помощью различных методик, основных выводов LDA-расчетов для FeAs-систем.

Сравнение результатов расчетов, проведенных различными группами с помощью разных вычислительных методов, нередко показывает их расхождение. Это расхождение минимально в отношении расчетов зонной структуры и поверхности Ферми, но может приводить к противоречивым выводам относительно магнитных свойств, в частности основного магнитного состояния FeAs-систем. С момента открытия сверхпроводимости FeAs-систем появились расчеты основного состояния исходного соединения LaOFeAs, предсказывающие и ферромагнитную, и антиферромагнитную структуру, причем двух типов: шахматную и полосовую. Последняя из них, предсказанная Мазиным и др. [56], была открыта экспериментально во всех соединениях FeAs-систем. Небольшое различие в энергии этих структур обусловлено коллективизированным характером магне-

тизма в FeAs-системах, который весьма чувствителен к деталям их электронной и кристаллической структуры, в частности к расположению атомов As, определяемому параметром z_{As} . В работе [57] четырьмя различными методами (два из которых являются псевдопотенциальными) рассчитаны все свойства соединения LaOFeAs и сделаны выводы о возможностях и точности каждого из этих методов. Для расчета магнитных свойств, в частности для расчета магнитных фазовых диаграмм, рекомендуется LDA-метод с теоретически определенными параметрами z_{As} , как это сделано в работе [58].

2.4. Симметрия сверхпроводящего параметра порядка

Знание симметрии и формы в импульсном пространстве сверхпроводящего параметра порядка (ПП) — щели в электронном спектре на поверхности Ферми — особенно важно, поскольку позволяет судить о механизме спаривания. Предложено несколько сценариев для объяснения механизма сверхпроводимости в новом классе сверхпроводников [50, 59–63] с различными предсказаниями симметрии ПП: s-, d- и р-типа. Имеется несколько способов экспериментального определения сверхпроводящей щели и, следовательно, исследования симметрии сверхпроводящего ПП. Наиболее эффективными являются спектроскопические методы, в которых изменяется ток I в зависимости от прилагаемого к образцу напряжения и определяется кондактанс dI/dV , по которому уже находится сверхпроводящая щель посредством подгонки экспериментальных кривых к теоретическим. В эту группу методик входит фотоэлектронная спектроскопия (PES), фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES), андреевское отражение в точечных контактах (point contact Andreev reflection, PCAR). Имеются методики и другого типа: по измерению температурной зависимости глубины проникновения в сверхпроводнике $\lambda(T)$ и измерению обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1$ можно судить о существовании нулей сверхпроводящего ПП на поверхности Ферми. Так, линия нулей приводит не к экспоненциальному зависимости от температуры (как в обычных сверхпроводниках), а к степенной: $1/T_1 \sim T^3$. Подобную информацию также можно получить, измеряя температурную зависимость электронной теплоемкости сверхпроводника. Результаты исследований сверхпроводящего ПП в REOFeAs-соединениях с помощью различных экспериментальных методов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Исследования сверхпроводящего параметра порядка различными экспериментальными методами

Соединение	T_c , К	Метод	Параметр порядка	Литература
La _{1-x} F _x FeAs	27	PCAR	$\Delta = 2,8\text{--}4,6$ мэВ, s-тип, псевдощель при $T > T_c$	[64]
La _{0,9} F _{0,1} FeAs	26	ЯМР	$1/T_1 \sim 1/T^3$, псевдощель, нули*	[65]
La _{0,9} F _{0,1} FeAs	28	PCAR	$\Delta = 3,9$ мэВ, ZBC **, нули	[66]
Sm _{0,85} F _{0,15} FeAs	42	PCAR	$\Delta = 6,67$ мэВ, s-тип	[67]
Sm _{0,85} FeAs	52	ТунNELНАЯ спектроскопия	$\Delta = 8$ мэВ, ZBC, нули	[68]
Sm _{0,9} F _{0,1} FeAs	51,5	PCAR	$\Delta_1 = 10,5$ мэВ, $\Delta_2 = 3,7$ мэВ, ZBC, нули	[69]
Nd _{0,9} F _{0,1} FeAs	—	PCAR	Δ_1, Δ_2 , ZBC, нули	[70]
Nd _{0,9} F _{0,1} FeAs	—	Измерение глубины проникновения	Δ , s-тип	[71]
Nd _{0,9} F _{0,1} FeAs	53	ARPES	$\Delta = 15$ мэВ, s-тип	[72]
Nd _{0,86} F _{0,14} FeAs	48	ТунNELНАЯ спектроскопия	$\Delta = 9,2$ мэВ, s-тип, псевдощель при $T > T_c$	[73]
Nd _{0,85} FeAs	52	PES	Щель на электронной M-поверхности	[74]

* Нули на поверхности Ферми.

** Zero-bias conductance.

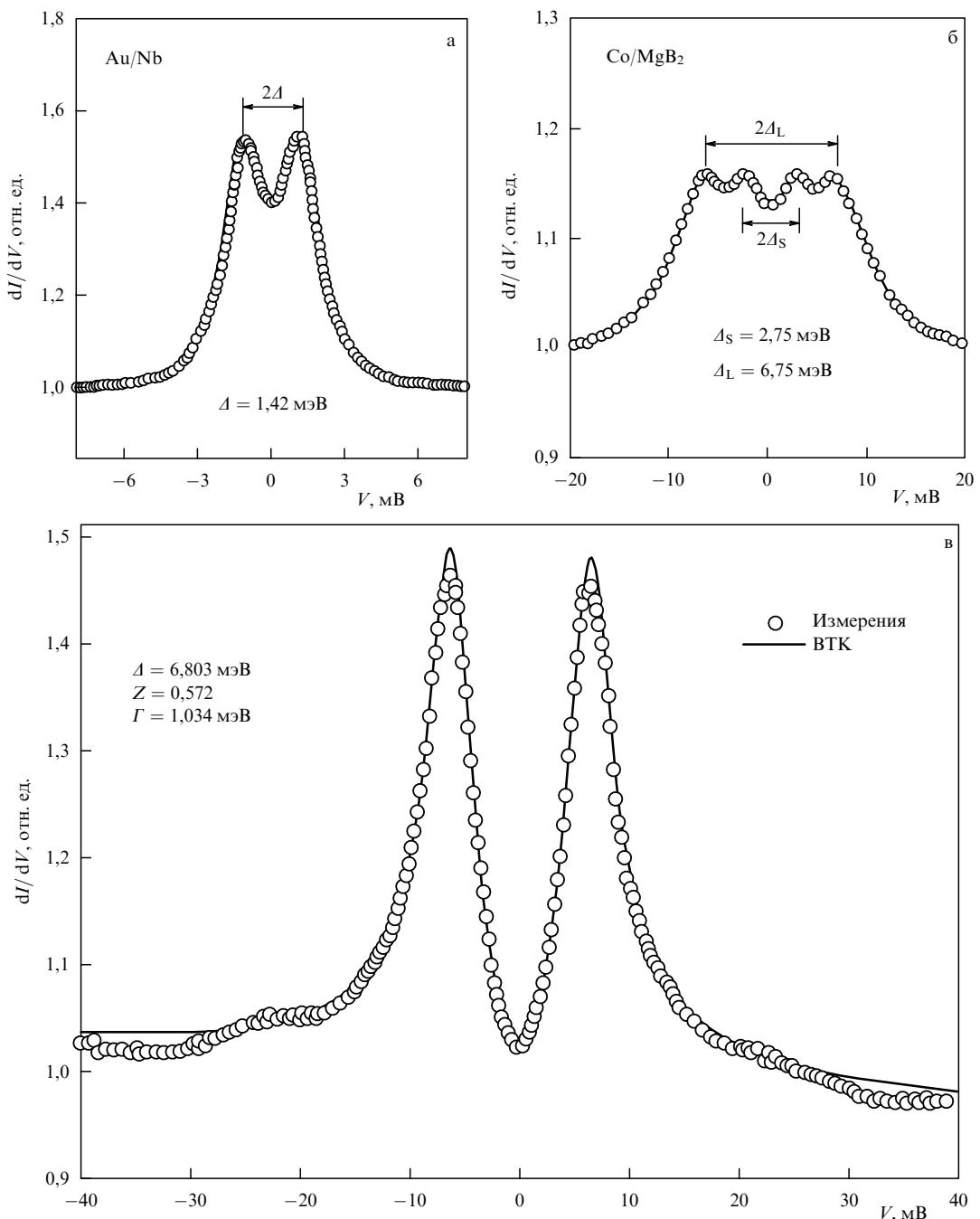


Рис. 10. Спектры, полученные методом спектроскопии пороговых потенциалов (appearance potential spectroscopy, APS) при $T = 4,52$ К, для сверхпроводников (а) Nb, (б) MgB₂, (в) SmO_{0.85}F_{0.15}FeAs. ВТК — результаты расчета по модели Blonder–Tinkham–Klapwijk, Z и Γ — параметры модели ВТК.

Первые эксперименты были проведены на поликристаллах, для которых интерпретация результатов неоднозначна и противоречива. С одной стороны, ядерно-магнитно-резонансные (ЯМР) измерения показали, что имеются две щели с нулями на поверхности Ферми [75]. С другой стороны, μ SR-измерения свидетельствуют о существовании конечной щели на всех точках фермиповерхности [76]. Туннельная спектроскопия с точечными контактами не позволила ответить на вопрос: есть ли нули у сверхпроводящего ПП? С появлением монокристаллов SmO_{1-x}F_xFeAs [77] и NdO_{0.9}F_{0.1}FeAs [78] ситуация стала более определенной. На одном и том же образце NdO_{0.9}F_{0.1}FeAs были проведены как

измерения методом ARPES [72], так и измерения глубины проникновения.

Рассмотрим более подробно исследование сверхпроводящего ПП в соединениях с Sm и Nd, имеющих T_c порядка 50 К, в которых использовались две наиболее информативные методики: PCAR и ARPES. В работе [67] исследовалось методом PCAR поликристаллическое соединение SmO_{0.85}F_{0.15}FeAs с $T_c = 42$ К. Измерялся ток, протекающий через точечный контакт нормального металла со сверхпроводником, в зависимости от приложенного напряжения V . Согласно теории (см. обзор [79]), кондактанс dI/dV для обычного сверхпроводника с симметрией щели Δ образует двухпиковую структуру в

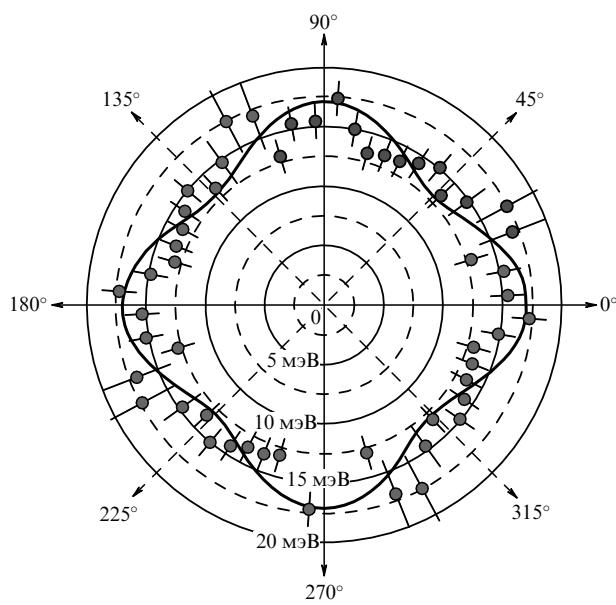


Рис. 11. Величина сверхпроводящей щели на листе поверхности Ферми, центрированном на точке Γ , по данным ARPES-исследований монокристалла $\text{Nd}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ при температуре $T = 20$ К [72].

окрестности $V = 0$, причем расстояние между пиками в спектре равно 2Δ . На рисунке 10а для примера приведен спектр для контакта Au/Nb, где точки представляют

экспериментальные данные, а сплошная кривая — результат теории, в которую введены специальные подгоночные параметры. На рисунке 10б приведены результаты измерения для сверхпроводника MgB_2 (контакт Co/MgB₂). Наблюдаемые четыре максимума говорят о наличии двух сверхпроводящих щелей — Δ_S (малой) и Δ_L (большой). Эти примеры подтверждают эффективность метода PCAR. Наконец, на рис. 10в приведен спектр для соединения $\text{SmO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$, свидетельствующий о существовании одной щели Δ . Этот спектр получен для конкретного точечного контакта на сверхпроводнике. В работе [67] получены спектры для 70 точечных контактов, которые обрабатывались с помощью вариации подгоночных параметров. Усредненное значение Δ по результатам наилучшей подгонки дает $2\Delta = 13,34 \pm 0,3$ эВ, отсюда, учитывая, что $T_c = 42$ К, получим $2\Delta/kT_c = 3,68$, что близко к значению теории БКШ $2\Delta/kT_c = 3,53$. Таким образом, согласно результатам данного исследования рассматриваемый сверхпроводник имеет одну изотропную щель, т.е. является сверхпроводником s-типа. Нулей на поверхности Ферми не было обнаружено. Температурная зависимость $\Delta(T)$ имеет обычный БКШ-тип.

Этот результат согласуется с данными ARPES-исследования другого соединения — $\text{Nd}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ с $T_c = 53$ К, выполненного на монокристалле [72]. Измеряемый по этой методике кондактанс также должен иметь двухпиковую структуру, если существует только одна сверхпроводящая щель (рис. 11). Измерения под различ-

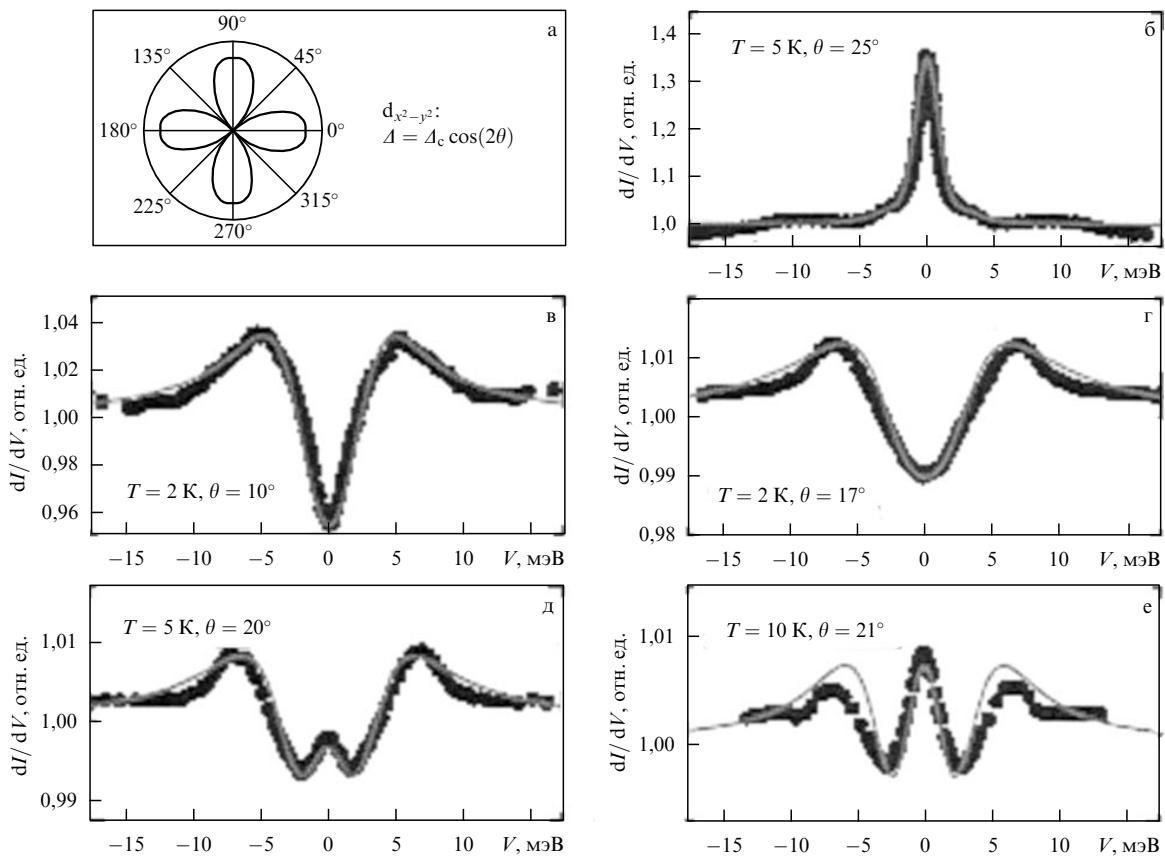


Рис. 12. (а) Базисная функция с симметрией $d_{x^2-y^2}$. (б–е) Спектры PCAR для соединения $\text{SmO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ в различных точечных контактах. Квадратами показаны экспериментальные данные, сплошные кривые соответствуют результатам теории с подгоночными параметрами в предположении о d-симметрии ПП [69].

ными углами к кристаллическим осям плоскости FeAs показывают некоторую анизотропию щели (см. рис. 11). Сверхпроводящая щель присутствует на всей поверхности Ферми, ее величина $\Delta = 15 \pm 1,5$ мэВ сравнима с результатами предыдущих измерений Δ на этом соединении [53]. Полученные данные согласуются с предсказанием анизотропной s-симметрии ПП, однако не исключается также и другая интерпретация: наблюдаемая анизотропия может возникнуть за счет нулей ПП от вклада в спаривание от взаимодействия между различными листами поверхности Ферми [53] (см. ниже).

Вернемся к системе с Sm. Исследование соединения $\text{SmO}_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$ с $T_c = 51,5$ К методом спектроскопии пороговых потенциалов APS [69] привело к заключению о том, что этот сверхпроводник имеет другую симметрию параметра порядка, отличающуюся от описанной выше (работа [67]). На рисунке 12 представлены спектры точечных контактов, в которых наряду с двухпиковой структурой присутствует трехпиковая структура с центральным пиком, соответствующим нулевому значению приложенного потенциала, $V = 0$. Это свидетельствует о существовании нулей на поверхности Ферми. Трехпиковая структура спектра соответствует связанным андреевским состояниям, находящимся внутри сверхпроводящей щели. Эти пики принято обозначать как ZBCP (zero-bias conductance peak). Заметим, что в цитированной работе [67] таких спектров не обнаружено, из чего следовал вывод, что в Sm-сверхпроводниках сверхпроводящий ПП не имеет нулей. В работе [69] экспериментальные кривые обрабатывались в предположении о d-симметрии ПП (рис. 12а). Все теоретические кривые на рис. 12 получены подгонкой параметров. Из результатов работы [69] следует, что сверхпроводник $\text{SmO}_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$ имеет нестандартную симметрию ПП с нулями на поверхности Ферми и двумя значениями щелей Δ_0 , равными $10,5 \pm 0,5$ мэВ и $3,7 \pm 0,4$ мэВ. Данные о сверхпроводящем ПП в системе REOF_FeAs приведены в табл. 2.

3. Соединения типа $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)

3.1. Электронная структура

Вслед за соединениями типа LaOFeAs, являющимися исходными для сверхпроводников с высокими T_c , были синтезированы BaFe_2As_2 [8], SrFe_2As_2 [80] и $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Cs}, \text{Sr}$) [81], которые при допировании становились сверхпроводниками. Открытие сверхпроводимости с $T_c = 38$ К в соединении $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ привело к новому всплеску исследований систем, построенных на основе FeAs₄-комплексов.

Кристаллическая структура BaFe_2As_2 , которая представлена на рис. 2 в сравнении со структурой LaOFeAs, является тетрагональной структурой с пространственной группой $I4/mmm$, образованной FeAs-плоскостями (такими же, как в LaOFeAs), разделенными плоскостями Ba. В элементарной ячейке LaOFeAs имеется только одна FeAs-плоскость, тогда как в BaFe_2As_2 — две. В соединении BaFe_2As_2 расстояние Fe—As меньше, чем в LaOFeAs, следовательно, можно ожидать большей (Fe d—As p)-гибридизации для BaFe_2As_2 и, в результате, более широкой d-полосы в электронном спектре. Расстояние между ближайшими атомами Fe внутри Fe—As-слоев также меньше в BaFe_2As_2 .

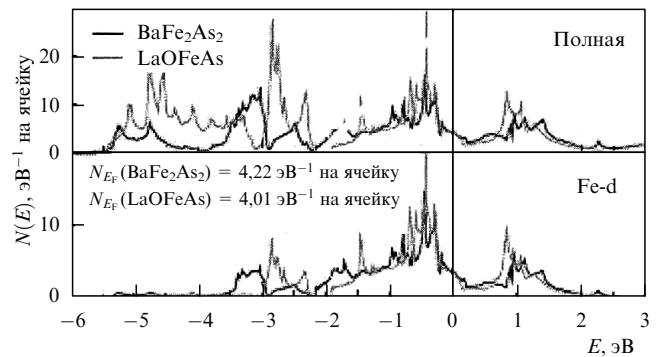


Рис. 13. Полная и парциальная плотности состояний для соединений LaOFeAs и BaFe_2As_2 в LDA [84].

Электронная структура BaFe_2As_2 вычислена методом LDA в работах [82–86]. Результаты вычислений очень близки, и мы приведем здесь результаты расчетов полной и парциальной плотности состояний из работы [84], в которой они представлены в сравнении с плотностью состояний для соединения LaOFeAs (рис. 13). Мы видим большое сходство и полной, и d-составляющей плотностей состояний для обоих соединений, особенно в области энергий вблизи уровня Ферми. Этого следовало ожидать, поскольку в обоих соединениях атомы Fe находятся в одинаковом окружении атомов As, образующих тетраэдры.

Дисперсионные кривые в окрестности уровня Ферми в обоих соединениях также схожи, поскольку они формируются преимущественно Fe d-состояниями. В BaFe_2As_2 имеются три дырочно-подобные зоны около точки Г и две электронные зоны, как и в LaOFeAs, расположенные около точки М (заметим, что для рассматриваемых соединений зоны Бриллюэна различны и следует сопоставлять точку X для BaFe_2As_2 с точкой М для LaOFeAs).

Ферми-поверхности в LDA для этих соединений очень схожи. В каждом из них имеется пять листов (приблизительно цилиндров): три из них (дырочные) расположены в центре зоны Бриллюэна, а два (электронные) — в ее углах.

Экспериментальная проверка этих теоретических выводов была проведена на монокристаллах BaFe_2As_2 и допированного калием сверхпроводящего соединения $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ с помощью ARPES [87, 88]. Согласно результатам, полученным в работе [87], поверхность Ферми недопированного BaFe_2As_2 состоит из небольшого круглого кармана (дырочного), центрированного в точке Г, и значительно большего электронного кармана, центрированного в точке X.

Необычный вид поверхности Ферми для соединения $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ получен в [89]. Наряду с двумя концентрическими дырочными поверхностями вокруг точки Г обнаружены электронные карманы вокруг точек X и Y и расходящиеся от них в направлении ГХ четыре дырочных стержня, образующие фигуру в виде пропеллера с центром в точке X (Y). Таким образом, структура ферми-поверхности в соединениях $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ оказывается более сложной, чем обнаруженная до сих пор в соединениях REOF_{As}. В другом ARPES-исследовании [88] полученная картина уточняется. В окрестности точки Г в BaFe_2As_2 отчетливо проявляются три листа поверхности Ферми в соответствии с результатами большинства

LDA-расчетов. Однако имелись количественные расхождения с данными численных расчетов. Было замечено, что если сместить уровень Ферми вниз на $-0,2$ эВ, то результаты LDA-расчета хорошо согласуются с ARPES-данными. Высказано предположение [88], что необходимый сдвиг энергий свидетельствует об определенной роли корреляций, не учитываемых в LDA.

Предшествующие вычисления электронной структуры соединения AFe_2As_2 проводились для стехиометрического состава. В работе [90] выполнены систематические расчеты допированных соединений $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ при $x = 0,25, 0,50, 0,75$ и $1,00$ методом обобщенного градиентного приближения с учетом кулоновских корреляций (GGA + U). Одной из проблем предыдущих вычислений являлось аномально большое значение величины магнитного момента на атомах Fe — $2,07 \mu_B$ — по сравнению с экспериментальным значением $0,87 \mu_B$ [85]. Аналогичная проблема возникла при вычислении магнитных моментов в LaOFeAs-системах, и было показано [91], что использование отрицательных значений U существенно уменьшает магнитный момент Fe. Эта идея была развита в работе [90] для двуслойных систем. Для недопированного $BaFe_2As_2$ при $U_{\text{eff}} = -0,5$ эВ получена SDW-неустойчивость основного состояния со значением среднего магнитного момента атома Fe $0,83 \mu_B$, близкого к экспериментальному значению $0,87 \mu_B$.

3.2. Сверхпроводящий параметр порядка

ARPES-измерения сверхпроводящей щели на монокристаллах $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ проведены в одновременно появившихся работах [92, 93]. В работе [93] исследовался образец с $x = 0,40$ и $T_c = 35$ К. Были обнаружены сверхпроводящие щели различной величины на двух дырочных поверхностях Ферми в окрестности точки Г. На внутреннем листе щель оказалась анизотропной, варьируясь с изменением угла от 10 до 12 мэВ, тогда как на внешнем листе щель являлась изотропной, равной приблизительно 8 мэВ. В окрестности точки М на электронном листе поверхности Ферми обнаружена щель, при $T = 15$ К составляющая 10 мэВ. Эта щель уменьшается с повышением температуры, принимая значение 7 мэВ при $T = 25$ К и исчезая при $T = T_c$. Нулей в сверхпроводящих щелях на поверхности Ферми не обнаружено. Авторы работы [93] делают вывод о том, что в исследованном соединении реализуется сверхпроводящее состояние с несколькими щелями и s-симметрией параметра порядка.

На другом монокристалле с $x = 0,40$ и $T_c = 37$ К было проведено тщательное ARPES-исследование поверхности Ферми и сверхпроводящей щели [92]. Результаты представлены на рис. 14. На нижней плоскости градацией цвета показана интенсивность квазичастичных пиков на поверхности Ферми, восстановленных из измерений фотоэлектронных спектров. Две светлые окружности в центре соответствуют двум дырочным листам поверхности Ферми около точки Г, обозначенным как α и β . Сверхпроводящие щели на этих листах являются изотропными и при низких температурах имеют значения $\Delta_\alpha \approx 12$ мэВ и $\Delta_\beta \approx 6$ мэВ. С повышением температуры эти щели исчезают одновременно при $T = T_c$. На электронном листе γ в окрестности точки М обнаружена изотропная сверхпроводящая щель $\Delta_\gamma \approx 12$ мэВ. На рисунке 14 (на верхней плоскости) реконструирована картина сверхпроводящих щелей в исследованном соединении.

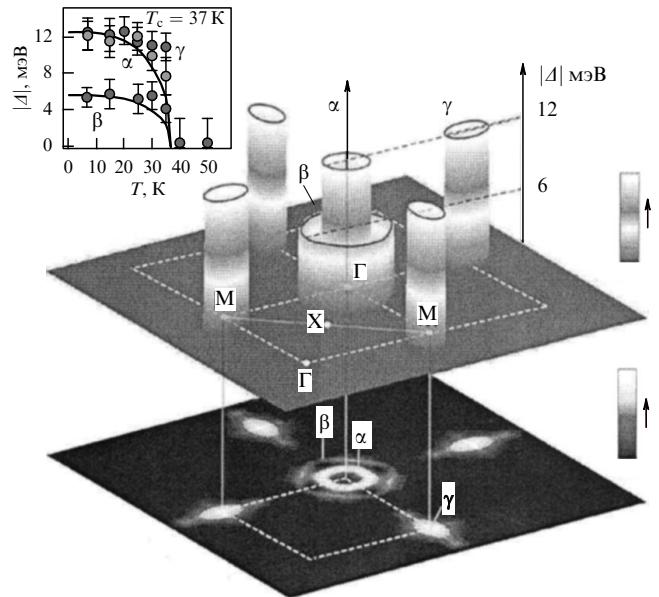


Рис. 14. Результаты ARPES-исследования поверхности Ферми и сверхпроводящих щелей в $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ [92].

нении: высота цилиндров представляет собой относительную величину щели на различных листах поверхности Ферми. Эти данные согласуются с результатами измерений щели в соединении $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ с $T_c = 37$ К методом инфракрасной спектроскопии в работе [94], где измерена $\Delta \approx 12$ мэВ, а также с данными ARPES в [93], приведенными выше.

Систематические ARPES-исследования проведены в работе [95] на двух соединениях: $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ($T_c = 37$ К) и $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ ($T_c = 26$ К). Обнаружены две концентрические ферми-поверхности около точки Г и одна вблизи точки М, на которых измерены сверхпроводящие щели с небольшой анизотропией. Наибольшую величину, $\Delta = 12 \pm 2$ мэВ, щель имеет на внутренней поверхности Ферми около точки Г, затем она уменьшается на внешней центральной поверхности Ферми и далее в направлении на точку М, но снова возрастает вблизи угла зоны Бриллюэна. Такое поведение в совокупности с другими наблюдаемыми фактами согласуется с предположением о том, что в этих сверхпроводниках реализуется симметрия ПП типа $s_{x^2-y^2}$ или s^+ , как в некоторых соединениях $REOFeAs$ (см. раздел 5.3).

Измеренная скорость на поверхности Ферми оказалась мала, всего 0,7 эВ \AA . Используя соотношение $\xi = \hbar V_F / \Delta$, получаем оценку для корреляционной длины: $\xi \lesssim 20 \text{\AA}$, что соответствует $\sim 4a$ (a — параметр решетки). Такая малая величина ξ не известна для сверхпроводников с фононным механизмом спаривания.

В работе [95] также измерены дисперсионные кривые квазичастиц, на которых обнаружены кинки (kink — изгиб) в области энергий 40 ± 10 мэВ и 18 ± 5 мэВ. Величины обменных взаимодействий J_1 и J_2 , формирующих магнитную структуру недопированных соединений этого типа, составляют приблизительно $20 - 50$ мэВ, что как раз соответствует высокоэнергетическому кинку. Нижний кинк вполне может быть обусловлен взаимодействием электронов с фононами.

Таким образом, можно утверждать, что в сверхпроводящем соединении $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ имеет место муль-

тищелевая сверхпроводимость, по-видимому, с s-симметрией параметра порядка. Величина $2\Delta/kT_c \approx 7$, что указывает на случай сильной связи в теории сверхпроводимости.

Информацию о симметрии сверхпроводящего ПП можно получить также посредством измерения температурной и полевой зависимостей электронной теплоемкости. В работе [96] такие измерения проведены на монокристалле $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ с $T_c = 36,5$ К. Обнаружено, что коэффициент электронной теплоемкости $\gamma(T) = C/T$ от температуры не зависит и увеличивается почти линейно в магнитном поле H при низких T . Эти данные указывают на то, что в исследованном соединении сверхпроводящий ПП не имеет нулей. Экспериментальные данные укладываются на кривую, соответствующую s-симметрии ПП с величиной щели $\Delta = 6$ мэВ. Эта величина соответствует наименьшей щели, измеренной в ARPES-исследовании.

Как и соединения REOFeAs , двуслойки $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ характеризуются высокими значениями критических полей. Исследование на монокристалле $(\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 45$ К) показали [97], что верхнее критическое поле H_{c2} имеет умеренную анизотропию: отношение $H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c \approx 3,5$ в окрестности T_c и оно уменьшается с понижением T , достигая 1,5 при $T \approx 20$ К. Оценка H_{c2} для этого соединения составляет $H_{c2}(T=0) \approx 75$ Тл [97]. При более низком уровне допирования калием ($x = 0,23 - 0,4$) анизотропия верхнего критического поля оказалась меньше, а величины критических полей больше: $H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c \approx 2$, $H_{c2}^{ab}(0) = 300$ Тл, $H_{c2}^c(0) = 210$ Тл [98].

Электронная концентрация в соединениях $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ на порядок выше, чем в соединениях LaOFeAs , поэтому и плотность сверхпроводящей компоненты в них также должна быть больше. Для сверхпроводников с низкой концентрацией носителей n существует соотношение [99], связывающее плотность ρ_s с глубиной проникновения $\lambda(0)$, — так называемый график Уемуры (Uemura plot). Для квазидвумерных систем $\rho_s \sim 1/\lambda_{ab}^2(0)$, и это соотношение хорошо подтверждается в купратах и допированных соединениях типа LaOFeAs . Проверка графика Уемуры была проведена на монокристалле $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [100] с $T_c = 36,2$ К. Из измерений кривых намагниченности была установлена зависимость нижнего критического поля $H_{c1}(T)$ от температуры и определена плотность сверхпроводящих носителей из соотношения

$$\rho_s(T) = \frac{\lambda_{ab}^2(0)}{\lambda_{ab}^2(T)} = \frac{H_{c1}(T)}{H_{c1}(0)}.$$

Оказалось, что соотношение Уемуры не выполняется для соединений с двойным FeAs-слоем в элементарной ячейке по причине высокой плотности сверхпроводящих носителей.

Мы упоминали, что в соединениях типа LaOFeAs μSR -измерения выявили возможность существования статического магнетизма и сверхпроводимости [101] в небольшом интервале концентраций вблизи фазовой границы антиферромагнетик–сверхпроводник. Подобное состояние обнаружено также при μSR -исследовании на монокристалле $(\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45})\text{Fe}_2\text{As}_2$ [102]. Эти исследования были продолжены на монокристаллах ряда соединений: $(\text{Ba}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 37$ К), $(\text{Sr}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 35$ К) и CaFe_2As_2 при приложении давления до 10 кбар [103].

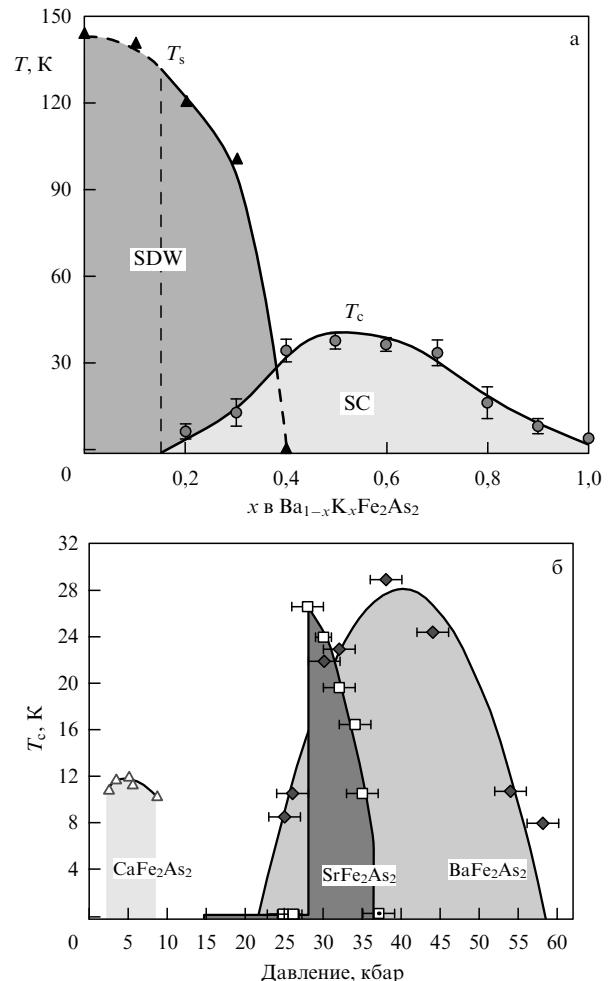


Рис. 15. Температура сверхпроводящего перехода как функция (а) уровня допирования и (б) давления, приложенного к соединениям $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) [105].

ARPES-исследования соединения $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [104] показали, что обменное расщепление электронного спектра, благодаря SDW-структуре, наблюдалось при такой концентрации донанта, при которой соединение становилось уже сверхпроводящим, что также указывает на область существования антиферромагнетизма и сверхпроводимости в $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -системах.

3.3. Допирование и давление

Рекордно высокие значения $T_c = 38$ К получены в результате допирования BaFe_2As_2 калием, при этом в соединениях $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ носителями заряда являются дырки, что подтверждено измерением эффекта Холла и что объяснимо с точки зрения кристаллохимии соединения. Благодаря близости ионных радиусов Ва и К возможно полное замещение одного другим, так что соединение $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ можно получить во всем интервале $0 < x < 1$. Измерения показали, что сверхпроводимость существует во всем интервале x , но максимальное значение $T_c = 38$ К возникает при $x = 0,4$ (рис. 15а).

В работе [106] исходное соединение BaFe_2As_2 допировалось кобальтом, замещающим атомы железа в FeAs-плоскостях. Замечательный результат заключается в том, что полученное соединение оказалось сверхпроводником с $T_c = 22$ К. Данные по эффекту Холла показы-

вают, что носителями заряда являются электроны, что может быть объяснено исходя из кристаллохимии соединения. Это обстоятельство указывает на большое отличие FeAs-систем от купратов, в которых замещение атомов Cu в CuO₂-плоскостях подавляет сверхпроводимость. В исследованном образце Ba₂Fe_{1,8}Co_{0,2}As₂ замещение Fe атомами Co приводит к значительному беспорядку в FeAs-плоскостях, который не только не подавляет сверхпроводимость, но и создает ее, разрушая AFM-упорядочение в исходной системе. Эти исследования были продолжены авторами работы [106] методом ЯМР и было показано, что соединение BaFe_{2-x}Co_xAs₂ с $T_c = 22$ К проявляет псевдоцелевое состояние с величиной псевдоцели $\Delta_{PG} \approx 560$ К [107]. Отметим, что подобная ситуация ранее была обнаружена в LaO(Fe, Co)As-системе [26]. Сообщается также о замещении редкоземельного элемента натрием, которое приводит к высокому значению T_c . Так, в Eu_{0,7}Na_{0,3}Fe₂As₂ обнаружена сверхпроводимость с $T_c = 34,7$ К [108].

Аналогичные результаты получены при допировании кобальтом соединения SrFe₂As₂. В допированном SrFe_{2-x}Co_xAs₂ в интервале $0,2 < x < 0,4$ обнаружена сверхпроводимость с $T_c = 20$ К [109]. Существование сверхпроводимости в условиях столь сильного беспорядка делает предположение о р- или d-симметрии сверхпроводящего параметра порядка проблематичным, поскольку известно, что такая сверхпроводимость подавляется небольшими степенями беспорядка. Результаты LDA-расчетов для $x \geq 0,3$, проведенных в [109], показывают что в системе должен полностью подавляться AFM-порядок и тем самым могут появляться условия для возникновения сверхпроводимости.

При полном замещении Fe, например Ni, происходит существенное изменение свойств соединения. Так, на монокристалле BaNi₂As₂ [110] обнаружено, что структурный и фазовый переход при $T_0 = 130$ К является переходом первого рода, коэффициент Холла отрицательный, температура сверхпроводящего перехода низкая: $T_c = 0,7$ К. Верхнее критическое поле является анизотропным и имеет начальный наклон $dH_{c2}^c/dT = -0,19$ Тл К⁻¹, $dH_{c2}^{ab}/dT = -0,40$ Тл К⁻¹.

Кроме допирования на физические свойства соединений AFe₂As₂ существенно влияет приложение давления. Так, в работе [111] показано, что недопированное соединение SrFe₂As₂ испытывает объемный структурный и магнитный фазовые переходы при $T_0 = 205$ К. При приложении давления P эта величина уменьшается и по оценкам T_0 может обратиться в нуль при $P = 4-5$ ГПа. При давлении, немного превышающем 2,5 ГПа, сопротивление резко падает, обнаруживая тенденцию к возникновению сверхпроводимости.

Среди уникальных свойств систем с двойными FeAs-слоями отметим обнаруженное в [105] индуцирование сверхпроводимости при приложении давления к исходным соединениям AFe₂As₂ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$). В SrFe₂As₂ при $P = 28$ кбар возникает сверхпроводимость с $T_c = 27$ К, а в BaFe₂As₂ — при $P = 35$ кбар с $T_c = 29$ К (см. рис. 5). Аналогичный эффект наблюдается в CaFe₂As₂ [112], где сверхпроводимость возникает при $P = 0,35$ ГПа. В работе [113] проведено детальное исследование этого соединения нейтронографическими методами. Обнаружено удивительное явление: при фиксированной температуре ($T = 50$ К) и приложении давления возникает "коллапс" исходной тетрагональной структуры, заклю-

чающийся в том, что происходит резкое изменение объема элементарной ячейки, порядка 5 %, без изменения ее симметрии. При дальнейшем повышении давления компенсированная тетрагональная структура остается стабильной с сохранением параметров ячейки при увеличении прилагаемого давления до максимальных значений, порядка 0,6 ГПа. При этом структурный переход из тетрагональной фазы в орторомбическую и связанный с ним магнитный переход подавляются с началом появления сверхпроводящей фазы. Замечательно, что численные расчеты в приближении локальной спиновой плотности (local spin-density approximation, LSDA) показывают, что магнитные моменты при переходе в коллапсированную фазу обращаются в нуль. Нейтронографические измерения также их не обнаруживают. Коллапс возникает и при понижении температуры при фиксированном давлении. Таким образом, для этого соединения реализуется следующая фазовая диаграмма на плоскости (T, P): при $P \leq 0,35$ ГПа и высоких T реализуется исходная тетрагональная фаза, переходящая в орторомбическую фазу нормального металла. В области существования сверхпроводящей фазы в некотором интервале P при низких T реализуется сверхпроводимость. Переход в сверхпроводящую фазу происходит из коллапсированной тетрагональной фазы. Изоструктурный фазовый переход из обычной тетрагональной фазы в коллапсированную происходит во всем интервале прилагаемых давлений.

Заметим, что изоструктурные фазовые переходы под действием давления наблюдались в некоторых сильно-коррелированных системах, например в церии, где они имеют электронную природу, обусловленную сильными кулоновскими корреляциями. Возможно, такой же случай имеет место для CaFe₂As₂. С другой стороны, в работе [113] приведены ссылки на ряд работ по исследованию систем типа REOFeAs, в которых также наблюдались аномалии поведения решеточных констант под воздействием давления, в частности в соединениях REO_{1-x}FeAs наблюдалась корреляции между T_c и размером ячейки. На основании вышеизложенного можно предположить, что кислородные вакансии играют двойную роль в формировании сверхпроводимости: они изменяют число носителей и производят "химическое давление".

3.4. Магнетизм

Магнитное упорядочение атомов Fe в стехиометрических соединениях AFe₂As₂ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) исследовано нейтронографическими методами в работах [114–118]. Во всех исследованных веществах обнаружена одна и та же магнитная структура, показанная на рис. 5. В пределах базисной плоскости магнитные моменты атомов Fe образуют ферромагнитные цепочки вдоль одной из орторомбических осей с чередованием направления вдоль другой оси базисной плоскости и вдоль оси c . Таким образом, имеет место трехмерная AFM-структура с тем же самым мотивом, что и в соединениях типа LaOFeAs. Различие заключается лишь в положении антиферромагнитно-связанных плоскостей. В BaFe₂As₂ эти соседние плоскости принадлежат одной элементарной ячейке, а в LaOFeAs — двум соседним ячейкам. Если удалить из кристаллических структур обоих соединений все атомы, кроме Fe, то получающиеся магнитные решетки просто совпадают. Так же как и в соединениях

типа LaOFeAs, магнитное упорядочение возникает одновременно (или почти одновременно) со структурным фазовым переходом из тетрагональной фазы в орторомбическую.

Обратимся теперь к некоторым деталям магнитного и структурного фазовых переходов в различных соединениях AFe_2As_2 . Первое нейтронографическое исследование BaFe₂As₂ было выполнено на поликристаллическом образце [115]. Температурная зависимость магнитного рефлекса (101) показала, что происходит магнитный фазовый переход второго рода при $T_N = 143$ К; при этой же температуре возникает структурный переход в орторомбическую фазу. Последующее исследование на монокристалле [114] привело к другим результатам относительно этих фазовых переходов (сама же магнитная структура была подтверждена). Оказалось, что магнитное упорядочение исчезало при той же температуре T_N , но переход кристалла в тетрагональную фазу не происходил и он не был обнаружен и при комнатной температуре. Между тем магнитный фазовый переход остается переходом второго рода. Магнитный момент атома Fe в упорядоченной фазе составлял $\sim 0,8 \mu_B$, причем магнитные моменты выстраивались вдоль кратчайшей орторомбической оси.

Аналогичные результаты получены при нейтронографическом исследовании на монокристалле CaFe₂As₂ [116]. Структурный переход при охлаждении зафиксирован при $T = 172,5$ К, а при нагревании — при $T = 173,5$ К, но температурный гистерезис (~ 1 К) оказался много меньше, чем для BaFe₂As₂. Магнитный переход в ту же магнитную структуру (см. рис. 5) происходит одновременно со структурным переходом. Магнитный момент на атомах Fe в насыщении составлял $\sim 0,81 \mu_B$, как и в BaFe₂As₂.

Нейтронографическое исследование на монокристалле SrFe₂As₂ [117] обнаружило, что при $T_0 = 220$ К одновременно происходят структурный переход и магнитное упорядочение с образованием магнитной структуры, показанной на рис. 5. Эти результаты согласуются с данными нейтронографического исследования на поликристаллическом образце [118], для которого получено, что температура обоих фазовых переходов $T_0 = 205$ К, а магнитный момент на атомах Fe составляет $\sim 1 \mu_B$.

Таким образом, во всех исследованных соединениях AFe_2As_2 обнаружена одна и та же магнитная структура, возникающая вместе со структурным фазовым переходом. Аналогичная ситуация имеет место для соединений типа LaOFeAs. Это означает, что имеется единый механизм магнитного упорядочения во всех соединениях, построенных на основе FeAs-плоскостей, независимо от того, какими плоскостями, образованными другими атомами, они разделены. Во всех таких соединениях имеется сильная связь магнитных моментов на атомах Fe со структурными искажениями.

Наблюдаемые антиферромагнитные структуры могут быть описаны в рамках гейзенберговской модели с эффективными обменными взаимодействиями: антиферромагнитными J_1 и J_2 между ближайшими и следующими за ближайшими соседями в базисной плоскости и взаимодействием J_z между плоскостями [119–121]. Когда $J_1 < 2J_2$, основное состояние модели — коллинеарный антиферромагнетик. Когда $J_1/J_2 > 0,05$, температуры магнитного упорядочения и структурного перехода близки, что имеет место в FeAs-структуратах.

Неустойчивость стехиометрических соединений других составов также обнаружена с помощью эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe по аномалиям термодинамических, транспортных свойств этих соединений. Так, в EuFe₂As₂ наблюдался структурный и магнитный фазовый переход при $T_0 = 190$ К [122]. При дипировании калием в системе Eu_{1-x}K_xFe₂As₂ магнитный переход подавлялся и возникала сверхпроводимость с весьма высокой $T_c = 32$ К [123]. Обнаруженные нейтронографическими и другими методами магнитные переходы и связь между их подавлением в результате дипирования и возникновением сверхпроводимости, по-видимому, является общим свойством систем AFe_2As_2 .

В некоторых соединениях AFe_2As_2 наблюдаются эффекты, связанные с магнитным упорядочением при низких температурах редкоземельных атомов, выступающих в качестве атомов A . Наиболее сильно такие эффекты проявляются в соединениях EuFe₂As₂, поскольку атомы Eu имеют большой магнитный момент [124]. При стехиометрическом составе соединение EuFe₂As₂ имеет SDW-структуру в FeAs-подрешетке. В области $T_N \approx 20$ К возникает AFM-упорядочение в подрешетке Eu, причем вследствие большой связи с подрешеткой Fe возникает взаимное влияние обоих магнитных порядков. Соединение EuFe₂As₂ и дипированные La-соединения проявляют метамагнетизм, т.е. в этих соединениях под действием магнитного поля происходит фазовый переход из AFM-состояния в FM-состояние. В работе [125] построены фазовые диаграммы исходного и дипированного соединений на плоскости (T, H); в полях порядка 1 Тл происходит AFM–FM-переход.

Соединение EuFe₂As₂ также весьма чувствительно к приложенному давлению. Мы уже упоминали об индуцировании сверхпроводимости давлением в соединениях AFe_2As_2 с $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$. В EuFe₂As₂ давление также снижает температуру T_0 до 90 К при $P = 2,3$ ГПа, причем возникает сверхпроводящее состояние с $T_c = 29,5$ К, в полной аналогии с AFe_2As_2 -соединениями. Замечательным является тот факт, что давление не снижает температуру Нееля AFM-упорядочения Eu-подрешетки, так что это упорядочение сохраняется в сверхпроводящей фазе [126], напоминая явление возвратной сверхпроводимости в фазах Шевреля.

Наконец, отметим работу [127], в которой с помощью неупругого рассеяния нейтронов измерен спектр динамических спиновых флуктуаций в соединении SrFe₂As₂. При $T = 7$ К спектр магнитных возбуждений $S(\mathbf{Q}, \omega)$ состоит из брэгговского пика, спиновой щели ($\Delta \lesssim 6,5$ мэВ) и четких спин-волновых возбуждений. Используя модель Гейзенберга, авторы работы [127] оценили обменные интегралы для ближайших и следующих за ними соседей: $J_{1a} + 2J_2 = 100 \pm 20$ мэВ. При нагревании до $T_N = 220$ К щель уменьшается до нуля и наблюдается критическое рассеяние на спиновых флуктуациях.

Вернемся теперь к дипированным соединениям типа (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂. Дипирование исходного соединения BaFe₂As₂ калием понижает температуру T_0 структурного и магнитного перехода. При некотором значении параметра x возникает сверхпроводимость, как видно из рис. 15а. Более тщательное исследование магнитного состояния в фазах, близких к сверхпроводящим фазам, показало, что имеется область существования антиферромагнитного и сверхпроводящего состоя-

ний. Это отличает двуслойные системы от систем типа $\text{LaO}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$, в которых, как мы видим, сверхпроводимость возникает тогда, когда полностью исчезает AFM-упорядочение.

Исследование различных соединений в пределах всего класса $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -систем показало, что сверхпроводимость возникает при допировании тех исходных соединений, в которых имеется SDW-неустойчивость. Подавление SDW-неустойчивости посредством допирования создает условия для появления сверхпроводящего состояния. В связи с этим интересно отметить, что тщательно исследовано новое соединение BaRh_2As_2 [128], имеющее ту же кристаллическую структуру, что и соединения $A\text{Fe}_2\text{As}_2$. В соединении BaRh_2As_2 существуют RhAs-слои, в которых атомы Rh окружены тетраэдром из атомов As. Электронные свойства этого соединения схожи с электронными свойствами всех других соединений $A\text{Fe}_2\text{As}_2$. Тем не менее в RhFe_2As_2 не обнаружено никаких следов структурного и AFM-упорядочения в интервале температур от 2 до 300 К. Представляется чрезвычайно интересным исследовать допированные соединения с целью определения возможности существования в них сверхпроводимости. Это могло бы пролить свет на роль антиферромагнитной неустойчивости в FeAs-системах в образовании сверхпроводящего состояния.

4. Соединения типа LiFeAs и FeSe

4.1. Электронная структура и сверхпроводимость в LiFeAs

Недавно был открыт новый структурный тип FeAs-соединений, в котором обнаружена сверхпроводимость с достаточно высокой T_c . В работе [10] сообщалось, что недопированное соединение LiFeAs является сверхпроводником с $T_c = 18$ К. Детальные структурные и физические исследования на монокристалле [9] показали, что LiFeAs принадлежит к классу соединений, построенных из слоев FeAs, таких же, как в REOFeAs и $A\text{Fe}_2\text{As}_2$: FeAs-плоскости разделены плоскостями Li. В отличие от известных недопированных соединений REOFeAs и $A\text{Fe}_2\text{As}_2$, LiFeAs не проявляет никакой магнитной неустойчивости, и сверхпроводимость в нем существует в отсутствие какого-либо допирования. Носителями заряда в LiFeAs являются электроны, верхнее критическое поле $H_{c2}(0) > 80$ Тл.

Кристаллическая структура LiFeAs принадлежит пространственной группе $P4/nmm$, в которой атомы занимают следующие позиции: Fe($2a$)(0, 0, 0), Li($2b$)(0, 0, 1/2), As($2c$)(0, 1/2, z_{As}); параметры решетки: $a = 2,76$ Å, $c = 6,28$ Å. С этими исходными данными в работе [129] проведен полный LDA-расчет электронной структуры, вычислена полная и парциальная плотности состояний, зонный спектр и поверхность Ферми. Все перечисленные характеристики оказались весьма близки к характеристикам ранее изученных REOFeAs и $A\text{Fe}_2\text{As}_2$, тем самым подтверждается идея о том, что электронные свойства FeAs-соединений формируются в основном FeAs-слоями.

Поскольку ранее не сообщалось о значении координаты z_{As} атомов As в ячейке, авторы работы [129] провели оптимизацию кристаллической структуры линеаризованным методом присоединенных плоских

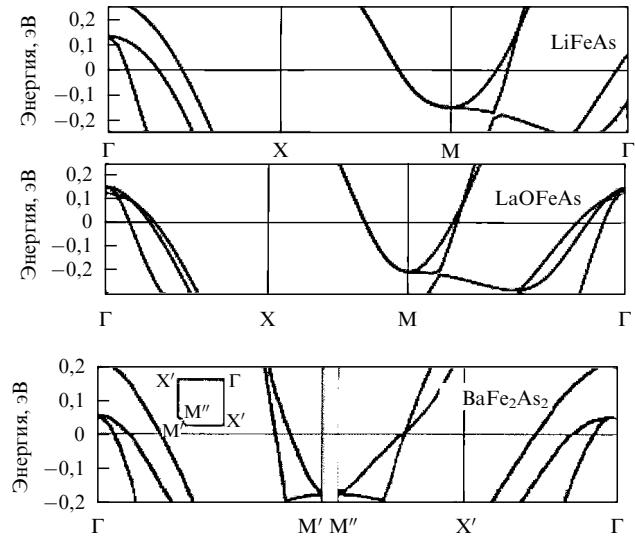


Рис. 16. Дисперсионные кривые вблизи уровня Ферми для трех типов FeAs-структур, рассчитанные методом LDA [129].

волн (LAPW) и получили $z_{\text{As}} = 0,21696$. С этим значением и были вычислены перечисленные выше характеристики электронной структуры. Поверхность Ферми LiFeAs состоит из двух дырочных цилиндрических листов в центре зоны Бриллюэна и двух электронных листов в ее углах, как и во всех других рассчитанных ранее соединениях. Различие заключается в том, что в соединении LiFeAs два листа в точке Г существенно более близки друг к другу.

На рисунке 16, взятом из работы [129], приведены для сравнения рассчитанные дисперсионные кривые вблизи уровня Ферми для всех трех типов FeAs-систем. Для всех соединений имеются дырочные зоны в окрестности точки Г и электронные зоны в окрестности точки М, что соответствует описанным выше поверхностям Ферми.

Электронная структура была рассчитана для гипотетического соединения LiFeSb в предположении, что оно имеет такую же кристаллическую структуру, как и LiFeAs. Естественно, что рассчитанная электронная структура оказалась очень схожей с электронной структурой LiFeAs и даже обладала такой же SDW-неустойчивостью. Если бы удалось синтезировать такое вещество и посредством его допирования подавить магнитное упорядочение, то можно было бы ожидать появления в нем сверхпроводимости. Такой сверхпроводник имел бы одно важное преимущество перед LiFeAs: он не содержал бы токсичного As [130].

4.2. Сверхпроводимость в соединениях типа FeSe

Открытие сверхпроводимости с $T_c = 8$ К в соединении FeSe_{1-x} [131] породило новый класс сверхпроводников типа FeAs-структур. Хотя вместо As в этих соединениях фигурирует Se (или S и Te, которые были привлечены позднее), тем не менее они принадлежат к общему классу слоистых тетрагональных структур с пространственной группой $P4/nmm$. Соединение FeSe состоит из FeSe_4 -слоев, в которых каждый из атомов Fe, образующих квадратную решетку, окружен тетраэдром из атомов Se. Такую же кристаллическую структуру имеют два других соединения: FeS и FeTe.

Интерес к соединениям типа FeSe возник в связи с открытием в них сверхпроводимости с высоким значением $T_c = 27$ К под воздействием давления 1,48 ГПа [11]; T_c возрастает с увеличением давления с большой скоростью — 9,1 К ГПа⁻¹. Верхнее критическое поле H_{c2} оценивается в ~ 72 Тл при $P = 1,48$ ГПа.

Схожесть кристаллических структур новых соединений и FeAs-систем обусловливает схожесть их электронных структур. Расчет методом LAPW [132] показывает те же черты в плотности состояний в соединениях FeSe, FeS и FeTe, что и в FeAs-системах. Вблизи поверхности Ферми доминируют Fe-3d-состояния и спектр электронов является квазидвумерным. Поверхность Ферми многолистная. В точке Г имеются два небольших дырочных кармана (цилиндра), а в углу зоны Бриллюэна — два электронных цилиндра.

Таким образом, класс высокотемпературных сверхпроводников в FeAs-системах все время расширяется: наряду с $REOFeAs$, AFe_2As_2 и $LiFeAs$ мы имеем четвертый тип структуры типа FeSe, состоящий только из $FeSe_4$ -слоев, в котором замена As → Se не повлияла существенно на электронную структуру, что позволяет зачислить его в общий класс FeAs-систем.

Исследование сверхпроводящего состояния в FeSe выполнено с помощью ЯМР на ядре ^{77}Se [133]. Измерение обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1$ при температурах ниже $T_c = 8$ К показало ее поведение $1/T_1 \sim T^3$ при отсутствии когерентного пика, что было интерпретировано авторами работы [133] как аргумент в пользу существования нестандартного сверхпроводящего параметра порядка с нулями на поверхности Ферми, как и ранее при исследовании соединений $LaO_{1-x}F_xFeAs$ и $LaO_{0,6}FeAs$ [22, 65, 134]. Разумеется, как обсуждалось выше, этот же результат может интерпретироваться как s^+ -сверхпроводимость при наличии немагнитных примесей.

В нормальном состоянии при температурах вплоть до $T \sim 100$ К обнаружено другое поведение, $1/T_1 \sim \text{const}$, указывающее на ферми-жидкостной режим соединения, что отличает его от соединений, исследованных в [65]. Отмеченную особенность соединения FeSe по отношению к соединениям типа $LaOFeAs$ следует сопоставить с тем фактом, что в FeSe не наблюдается ни магнитного, ни структурного фазовых переходов, так что система далека от магнитной неустойчивости и поэтому роль магнитных флуктуаций в формировании сверхпроводимости представляется незначительной. Вероятно, по этой причине T_c невелика. Объяснение наблюдаемого факта возрастания T_c с увеличением давления является принципиальной задачей теории, непосредственно связанной с выяснением механизма сверхпроводимости в этом классе систем, образованных слоями Fe.

В работе [135] сообщается о возникновении сверхпроводимости при допировании соединения FeSe кобальтом или натрием. Составы $Fe_{0,92}Co_{0,08}Se$ и $Na_{0,1}FeSe$ становятся сверхпроводниками с $T_c \approx 8,3$ К. При допировании кобальтом, как и в соединениях других классов FeAs-систем, происходит замещение атомов Fe в FeAs-слоях. Однако впервые сверхпроводимость была индуцирована в результате интеркалирования донанта (Na^+) между FeAs-слоями.

Интересные результаты получены в допированном соединении $Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0,82}$ [136]. Сверхпроводимость обнаружена во всем интервале концентраций T_c за

исключением малой окрестности $x = 1$. При изменении состава наблюдаются две различные сверхпроводящие фазы: одна в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,15$ с $T_c \approx 9$ К и другая — в интервале $0,3 < x < 1$ с $T_c^{\max} = 14$ К при $x \approx 0,6$. При значениях x , близких к единице, вторая фаза постепенно исчезает и система приближается к состоянию ферромагнитной или антиферромагнитной неустойчивости. В области $0,15 < x < 0,3$ обе фазы существуют, причем эта же область характеризуется необычным структурным переходом вблизи $x \approx 0,2$, при котором существуют две структурные фазы.

5. Теоретические модели

5.1. Задачи теории

Прежде всего подведем итоги первых экспериментальных исследований нового класса сверхпроводников. Подобно купратам, FeAs-системы являются квазидвумерными материалами с AFM-дальним порядком в стехиометрических составах. Сверхпроводимость возникает при допировании их электронами [3–5, 137] или дырками [8].

Однако в отличие от купратов, которые в стехиометрическом составе являются диэлектриками, FeAs-системы — металлы. В купратах важную роль играют локальные кулоновские взаимодействия, приводящие к мотт-хаббардовскому переходу металл — диэлектрик, тогда как FeAs-системы следуют рассматривать скорее как коллективизированные магнетики, в которых реализуется ферми-жидкостная картина [138, 139], сохраняющаяся при всех уровнях допирования, в том числе и в исходных недопированных соединениях. В них реализуется скорее CDW-тип (charge density wave — волна зарядовой плотности) зарядового упорядочения, чем антиферромагнетизм локализованных спинов. Аргументом в пользу этой концепции является малость магнитного момента на атомах Fe, которые составляют 12–16 % от $2\mu_B$.

Электронная структура FeAs-систем достаточно надежно выяснена с помощью LDA-вычислений и проверена экспериментально. Состояния электронного спектра вблизи уровня Ферми формируются d_{xy} - и d_{zx} -орбиталиами двух ионов Fe, имеющихся в элементарной ячейке. Гибридизация этих состояний порождает четыре зоны носителей, две из которых являются дырочными, а две — электронными. Поверхность Ферми четырехлистная: два цилиндрических листа, центрированные около точки Г, принадлежат дыркам, а два другие листа, центрированные около точки М зоны Бриллюэна, — электронам. Эта картина сохраняется для большинства соединений как стехиометрического состава, так и допированных.

По аналогии с купратами ясно, что в формировании сверхпроводимости со столь высокими T_c в FeAs-системах важную роль должны играть флуктуации магнитного порядка с волновыми векторами \mathbf{q} , лежащими вблизи волнового вектора $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ SDW-структуре. Первый вопрос, стоящий перед теорией, состоит в выявлении межэлектронного взаимодействия, ответственного за формирование магнитного дальнего порядка и сверхпроводящего параметра порядка.

Экспериментальные исследования симметрии сверхпроводящей щели дали противоречивые результаты

даже на монокристаллах хорошего качества. Одни эксперименты отчетливо показывают отличную от нуля сверхпроводящую щель на всей поверхности Ферми, [64, 66, 71, 77, 93, 140–143] и s-симметрию спаривания [144], тогда как другие — линию нулей на щели [22, 75, 145, 146].

Об отсутствии нулей у сверхпроводящей щели свидетельствуют эксперименты с применением трех различных методик: PCAR [64, 77, 140], ARPES [72, 93, 141] и измерения глубины проникновения $\lambda(T)$ [71, 142, 143]. Три столь разные методики приводят к качественно одному и тому же результату. Измерения обратного времени $1/T_1$ спин-решеточной релаксации в ЯМР-экспериментах [22, 75, 145, 146] показывают его степенную зависимость от температуры, $1/T_1 \sim T^\alpha$, где α лежит в интервале 2,5–3. Такое поведение $1/T_1$ интерпретируется как свидетельство в пользу наличия d-симметрии спаривания, при котором возникают нули в щели на поверхности Ферми, приводящие к зависимости $1/T_1 \sim T^3$. Однако известно, что в "грязном" пределе зависимость $1/T_1 \sim T^3$ сменяется зависимостью $1/T_1 \sim T$, поскольку линия нулей размывается на фрагменты вследствие рассеяния на примесях. В работах [147, 148] показано, что в сверхпроводнике со специальной s^+ -симметрией параметра порядка немагнитные примеси радикально меняют поведение $1/T_1$ в зависимости от температуры, которое становится близким к закону $1/T_1 \sim T^3$. Этот новый тип симметрии, предложенный Мазиным и др. [59], возникает в том случае, когда имеются два листа поверхности Ферми, разделенных вектором антиферромагнетизма \mathbf{Q} , и щель на них имеет противоположные знаки, т.е. при переходе с одного листа на другой щель обращается в нуль (не на поверхности Ферми, а между листами); s^+ -симметрия обсуждается также в работах [50, 149, 150]. Таким образом, в цитируемых выше работах предлагается альтернативное объяснение степенному закону для $1/T_1$, наблюдаемому в ЯМР-экспериментах. Возможно, эти наблюдения свидетельствуют о том, что имеется сверхпроводник с s^+ -симметрией спаривания, содержащий достаточную концентрацию немагнитных примесей.

Первая задача, таким образом, заключается в формулировке такой модели FeAs-систем, которая, во-первых, содержала бы возможность получения электронной структуры с дырочными и электронными листами на поверхности Ферми, центрированными в точках Г и М зоны Бриллюэна, и, во-вторых, допускала бы решение уравнений для щели с разным знаком на дырочных и электронных листах.

5.2. Минимальная двухзонная модель

Итак, в соответствии с LDA-расчетами и экспериментальными данными электронная структура FeAs-систем вблизи энергии Ферми представляется двумя дырочными карманами около точки Г и двумя электронными карманами около точки М зоны Бриллюэна. Размер дырочных и электронных карманов приблизительно одинаков. Такая структура характерна для большинства исследованных FeAs-соединений.

По-видимому, эта картина может быть упрощена, поскольку для понимания физики рассмотренных систем достаточно учитывать только две зоны, соответствующие дыркам около точки Г и электронам около точки М (рис. 17). Такая минимальная модель предложена в

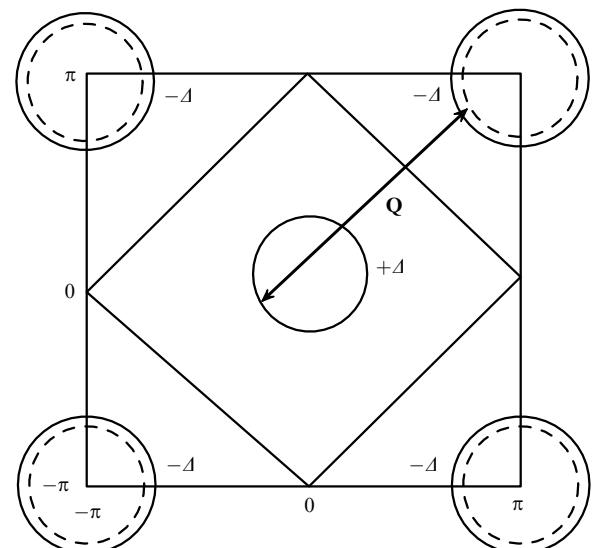


Рис. 17. Минимальная двухзонная модель для FeAs-систем [148].

работе [138]. Более реалистичная модель, включающая в себя четыре зоны, может оказаться актуальной при описании магнитного упорядочения, в частности при определении ориентации магнитных моментов на атомах Fe, принадлежащих элементарной ячейке [148].

Минимальная модель использовалась в ряде теоретических исследований [138, 148, 151, 152]. Нам представляется, что наиболее полный анализ вытекающих из минимальной модели физических следствий содержится в работе Чубукова, Ефремова и Еремина [148], которую мы здесь кратко воспроизводим.

Запишем исходный гамильтониан модели, учитывающий гибридизацию на решетке двух орбиталей и кулоновское взаимодействие электронов на одних и тех же и на различных орбиталах. Представим этот гамильтониан в виде суммы двух членов:

$$H = H_0 + H_{\text{int}},$$

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\varepsilon_{1\mathbf{k}} \Psi_{1\mathbf{k}\sigma}^+ \Psi_{1\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_{2\mathbf{k}} \Psi_{2\mathbf{k}\sigma}^+ \Psi_{2\mathbf{k}\sigma} + \Gamma_{\mathbf{k}} (\Psi_{1\mathbf{k}\sigma}^+ \Psi_{2\mathbf{k}\sigma} + \Psi_{2\mathbf{k}\sigma}^+ \Psi_{1\mathbf{k}\sigma})], \quad (2)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} = & \frac{U_{11}}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \sigma \sigma'} [\Psi_{1\mathbf{k}_1\sigma}^+ \Psi_{1\mathbf{k}_2\sigma'}^+ \Psi_{1\mathbf{k}_3\sigma'}^- \Psi_{1\mathbf{k}_4\sigma}^- + \\ & + \Psi_{2\mathbf{k}_1\sigma}^+ \Psi_{2\mathbf{k}_2\sigma'}^+ \Psi_{2\mathbf{k}_3\sigma'}^- \Psi_{2\mathbf{k}_4\sigma}^-] + \\ & + U_{12} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \sigma \sigma'} \Psi_{1\mathbf{k}_1\sigma}^+ \Psi_{2\mathbf{k}_2\sigma'}^+ \Psi_{2\mathbf{k}_3\sigma'}^- \Psi_{1\mathbf{k}_4\sigma}^+, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$, $\Psi_{1\mathbf{k}\sigma}^+$ и $\Psi_{2\mathbf{k}\sigma}^+$ — фурье-компоненты операторов рождения электрона на орбиталах 1 и 2 соответственно, $\varepsilon_{1\mathbf{k}}$ и $\varepsilon_{2\mathbf{k}}$ — фурье-компоненты матричных элементов переноса электронов по решетке, $\Gamma_{\mathbf{k}}$ — параметр гибридизации орбиталей; H_{int} содержит два параметра: кулоновское взаимодействие электронов U_{11} на одной орбитали и U_{12} — на двух орбиталах.

Квадратичная форма H_0 может быть диагонализована с помощью линейного преобразования исходных операторов в фермионные операторы $h_{\mathbf{k}\sigma}$ и $e_{\mathbf{k}\sigma}$, соответствующие дыркам и электронам минимальной мо-

дели:

$$\Psi_{1k\sigma} = \cos \theta_k h_{k\sigma} + \sin \theta_k e_{k\sigma}, \quad (4)$$

$$\Psi_{2k\sigma} = \cos \theta_k e_{k\sigma} - \sin \theta_k h_{k\sigma},$$

при этом величина θ_k определяется условием

$$\tanh 2\theta_k = \frac{2\Gamma_k}{\varepsilon_{2k} - \varepsilon_{1k}}. \quad (5)$$

После преобразования (4) H_0 становится диагональным:

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k^h h_{k\sigma}^+ h_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \varepsilon_k^e e_{k\sigma}^+ e_{k\sigma}, \quad (6)$$

где $\varepsilon_k^{h,e}$ — энергия фермионных возбуждений,

$$\varepsilon_k^{h,e} = \frac{\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_{1k} - \varepsilon_{2k})^2 + 4\Gamma_k^2}. \quad (7)$$

В зависимости от величины исходных параметров ε_{1k} , ε_{2k} , Γ_k и химического потенциала μ формула (7) описывает различные ситуации. Нам необходимо подобрать такие параметры, при которых два листа поверхности Ферми, $\varepsilon_k^h = \mu$ и $\varepsilon_k^e = \mu$, образовывали бы малые окружности около точки Γ и около точки M , соответствующие дырочным и электронным квазичастицам модели FeAs-соединений, при этом радиусы этих окружностей были бы почти равны. В этой ситуации осуществляется нестинг между дырочными и электронными листами на волновом векторе $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ (см. рис. 17).

Анализ показывает [148], что это имеет место, если гибридизационный член доминирует и обладает свойством $\Gamma_k = \Gamma_{k+Q}$. Тогда $\varepsilon_k^h \approx \Gamma_k \approx -\varepsilon_{k+Q}^e$ и $\theta_0 \approx \theta_Q \approx \pi/4$. В этом случае ε_k^h описывает дырки с максимумом энергии в точке $\Gamma = (0, 0)$, а ε_k^e — электроны с минимумом энергии в точке $M = (\pi, \pi)$. Другими словами, в выражении (6) в первом члене суммирование по \mathbf{k} ведется по малым векторам \mathbf{k} , а во втором члене — по малой окрестности точки $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$.

Гамильтониан H_{int} после линейного преобразования (4) принимает вид

$$\begin{aligned} H_{int} = & U_1^{(0)} \sum h_{k3\sigma}^+ e_{k4\sigma}^+ e_{k2\sigma'} h_{k1\sigma} + \\ & + U_2^{(0)} \sum e_{k3\sigma}^+ h_{k4\sigma}^+ e_{k2\sigma'} h_{k1\sigma} + \\ & + \frac{U_3^{(0)}}{2} \sum (e_{k3\sigma}^+ e_{k4\sigma}^+ h_{k2\sigma'} h_{k1\sigma} + \text{h.c.}) + \\ & + \frac{U_4^{(0)}}{2} \sum e_{k3\sigma}^+ e_{k4\sigma}^+ e_{k2\sigma'} e_{k1\sigma} + \\ & + \frac{U_5^{(0)}}{2} \sum h_{k3\sigma}^+ h_{k4\sigma}^+ h_{k2\sigma'} h_{k1\sigma}. \end{aligned} \quad (8)$$

Величины $U_i^{(0)}$ ($i = 1, \dots, 5$) являются линейными комбинациями кулоновских параметров U_{11} и U_{12} и величин, зависящих от θ_k в двух точках: $\mathbf{k} = 0$ и $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$. Мы выпишем их для выделенного выше случая, в котором член Γ_k доминирует и $\theta_0 = \theta_Q = \pi/4$. Тогда

$$U_1^{(0)} = U_4^{(0)} = U_5^{(0)} = \frac{U_{11} + U_{12}}{2}, \quad (9)$$

$$U_2^{(0)} = U_3^{(0)} = \frac{U_{11} - U_{12}}{2}.$$

Кулоновские параметры U_{11} и U_{12} положительны, поэтому величины $U_1^{(0)}$, $U_4^{(0)}$ и $U_5^{(0)}$, представляющие взаимодействия дырка — электрон, электрон — электрон и дырка — дырка соответственно, также положительны. Что касается параметров $U_2^{(0)}$ и $U_3^{(0)}$, описывающих обменное и хундовское взаимодействия, то они могут иметь разный знак. Наиболее вероятно преобладание внутриорбитального кулоновского взаимодействия над межорбитальным, поэтому $U_2^{(0)}$ и $U_3^{(0)}$ тоже можно считать положительными. В FeAs-системах электронные корреляции, по-видимому, слабы (или, по крайней мере, умеренны), поэтому можно полагать, что $u_i = U_i N(E_F) < 1$ и рассматривать член H_{int} в рамках теории возмущения.

5.3. s^+ -симметрия параметра порядка

Вначале рассмотрим проблему возникновения различных ПП в системе с гамильтонианом (8) в приближении среднего поля. В линеаризованном гамильтониане (8) появляются члены

$$\Delta_{SDW} \sum_{\mathbf{k}} h_{kz}^+ \sigma_{z\beta}^z e_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\beta}, \quad (10)$$

$$\Delta_{CDW} \sum_{\mathbf{k}} h_{kz}^+ \delta_{z\beta} e_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\beta}, \quad (11)$$

$$\Delta_{SC}^h \sum_{\mathbf{k}} h_{kz} \sigma_{z\beta}^y h_{-\mathbf{k}\beta} + \Delta_{SC}^e \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\beta} \sigma_{z\beta}^y e_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}\beta}. \quad (12)$$

В выражениях (10)–(12) суммирование по \mathbf{k} ведется по малым векторам \mathbf{k} , т.е. учитываются квазичастицы в окрестности точки Γ и точки M . Величины Δ_{SDW} , Δ_{CDW} , Δ_{SC}^h и Δ_{SC}^e — параметры порядка волны спиновой плотности (SDW), зарядовой плотности (CDW) и куперовского спаривания s -типа (SC) на дырках (h) и электронах (e).

Из линеаризованных уравнений для ПП следуют условия существования их ненулевых решений, которые определяют температуру появления соответствующей неустойчивости $T_{SDW}^{(r,i)}$, $T_{CDW}^{(r,i)}$, $T_{SC}^{(s,s^+)}$, где индексы r и i соответствуют реальному и мнимому параметру порядка для SDW- или CDW-неустойчивости, а индексы s и s^+ означают s -симметрию или расширенную s -симметрию сверхпроводящего ПП в синглетном канале. Уравнения для температур неустойчивостей имеют стандартную форму:

$$1 = -T_{SDW}^{(r,i)} \sum_{\omega_m} \Gamma_{SDW}^{(r,i)} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\omega_m}^h G_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\omega_m}^e, \quad (13)$$

$$1 = -T_{CDW}^{(r,i)} \sum_{\omega_m} \Gamma_{CDW}^{(r,i)} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\omega_m}^h G_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\omega_m}^e, \quad (14)$$

$$1 = -T_{SC}^{(s,s^+)} \sum_{\omega_m} \Gamma_{SC}^{(s,s^+)} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\omega_m}^h G_{-\mathbf{k},-\omega_m}^e, \quad (15)$$

здесь $\Gamma_{SDW}^{(r,i)}$, $\Gamma_{CDW}^{(r,i)}$, $\Gamma_{SC}^{(s)}$, $\Gamma_{SC}^{(s^+)}$ — полные взаимодействия в SDW-, CDW- и SC-каналах,

$$\Gamma_{SDW}^{(r,i)} = u_1 \pm u_3, \quad \Gamma_{CDW}^{(r,i)} = u_1 \mp u_3 - 2u_2, \quad (16)$$

$$\Gamma_{SC}^{(s)} = u_4 + u_3, \quad \Gamma_{SC}^{(s^+)} = u_4 - u_3.$$

Состояние s -типа здесь означает сверхпроводящее состояние с изотропной щелью на дырочном и электрон-

ном листах поверхности Ферми с равной по величине щелью Δ одного и того же знака. Состояние s^+ определяется как сверхпроводящее состояние с одинаковыми по величине, но имеющими разные знаки щелями на листах.

В приближении среднего поля

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{SDW}}^{(\text{r})} &\approx u_{11}, & \Gamma_{\text{SDW}}^{(\text{i})} &\approx u_{12}, \\ \Gamma_{\text{CDW}}^{(\text{r})} &\approx 2u_{12} - u_{11}, & \Gamma_{\text{CDW}}^{(\text{i})} &\approx u_{12}, \\ \Gamma_{\text{SC}}^{(\text{s})} &\approx u_{11}, & \Gamma_{\text{SC}}^{(s^+)} &\approx u_{12}, \end{aligned} \quad (17)$$

где $u_{11} = U_{11}N(E_F)$, $u_{12} = U_{12}N(E_F)$ — безразмерные внутриорбитальные и межорбитальные кулоновские взаимодействия. Таким образом, в приближении среднего поля $\Gamma_{\text{SDW}}^{(\text{r})}$ является наибольшим взаимодействием, если $u_{11} \gtrsim u_{12}$, а $\Gamma_{\text{CDW}}^{(\text{r})}$ является наибольшим, когда $u_{11} \lesssim u_{12}$, т.е. система проявляет обычную SDW- или CDW-неустойчивость. SC-неустойчивость требует притяжения (отрицательного $\Gamma_{\text{SC}}^{(s,s^+)}$) и не проявляется в приближении среднего поля.

Выйти за рамки приближения среднего поля позволило использование ренормгруппового подхода в однопетлевом приближении. Ренормированные константы связи допускают притяжение в куперовском канале. При этом необходимо искать SDW- и SC-неустойчивости на равной основе, поскольку они могут возникать одновременно. Это следует из того факта, что при условии $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\text{h}} = -\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\text{e}}$, которое заложено в модели для обеспечения равного числа дырок и электронов под уровнем Ферми в недопированном соединении, SDW- и SC-восприимчивости логарифмически расходятся при низких температурах:

$$\begin{aligned} -T \sum_{\omega_m} \int d\epsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\omega_m}^{\text{h}} G_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\omega_m}^{\text{e}} &= T \sum_{\omega_m} \int d\epsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\omega_m}^{\text{h}} G_{-\mathbf{k}, -\omega_m}^{\text{h}} = \\ &= \int_0^{E_F} \tanh\left(\frac{\omega}{2T}\right) \frac{d\omega}{\omega} = \ln \frac{E_F}{T}. \end{aligned} \quad (18)$$

Из уравнений (13) и (15) следует, что тип неустойчивости определяется максимальной из двух возможных температур:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{SDW}}^{(\text{r})} &\approx E_F \exp\left(-\frac{1}{\Gamma_{\text{SDW}}^{(\text{r})}}\right), \\ \Gamma_{\text{SC}}^{(s^+)} &\sim E_F \exp\left(-\frac{1}{\Gamma_{\text{SC}}^{(s^+)}}\right). \end{aligned} \quad (19)$$

Если $\Gamma_{\text{SDW}}^{(\text{r})}$ больше, чем $\Gamma_{\text{SC}}^{(s^+)}$, то SDW-неустойчивость возникает раньше. Авторы работы [148] полагают, что это имеет место для недопированных соединений, в которых возникает SDW-упорядочение. При электронном дипировании поверхность Ферми расширяется и условие $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\text{h}} = -\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\text{e}}$ нарушается. В этой ситуации логарифмическая сингулярность обрезается и $T_{\text{SDW}}^{(\text{r})}$ уменьшается, создавая тем самым условия для появления s^+ -неустойчивости. При возрастании уровня дипирования $T_{\text{SC}}^{(s^+)}$ остается почти неизменной, тогда как $T_{\text{SDW}}^{(\text{r})}$ уменьшается. Описанный сценарий дает только качественную структуру фазовой диаграммы на плоскости (T, x) и не может объяснить изменение температуры сверхпроводящего перехода в зависимости от уровня дипирования.

Сверхпроводящее состояние с s^+ -симметрией ПП изотропно, и сверхпроводящая щель не имеет нулей на

поверхности Ферми. Линия нулей лежит в области зоны Бриллюэна между дырочными и электронными листами поверхности Ферми. Это состояние имеет черты обычного БКШ-состояния. В частности, решение нелинейного уравнения для щели Δ дает то же соотношение, $2\Delta = 3,52T_c$, что и для изотропного s -состояния в приближении слабой связи. Наличие линии нулей между листами поверхности Ферми приводит, однако, к специальному поведению ряда экспериментально наблюдаемых характеристик вещества, которые легко принять за проявление нулей щелевой функции на поверхности Ферми при других симметриях ПП, например, d- или p-типа.

Между состояниями s и s^+ имеется, тем не менее, существенное различие, если сверхпроводник содержит немагнитные примеси. Эти примеси не влияют на T_c в случае s -параметра порядка. В то же время на s^+ -состояние они действуют так же, как магнитные примеси в обычном сверхпроводнике, т.е. понижают T_c . Для s^+ -состояния примесный потенциал $U_{\text{imp}}(\mathbf{q})$ имеет внутрizonную ($U_{\text{imp}}(0)$) и межзонную ($U_{\text{imp}}(\mathbf{Q})$) составляющие. Составляющая $U_{\text{imp}}(\mathbf{Q})$ перебрасывает фермионы с Δ и $-\Delta$ щелями, т.е. действует как магнитная примесь. Это рассеяние изменяет также поведение магнитной восприимчивости в сверхпроводящей фазе.

Динамическая восприимчивость в приближении случайных фаз (RPA) дается стандартной формулой:

$$\chi_s(\mathbf{q}, \Omega) = \frac{\chi_s^0(\mathbf{q}, \Omega)}{1 - \Gamma_{\text{SDW}}^{(\text{r})} \chi_s^0(\mathbf{q}, \Omega)}, \quad (20)$$

где Ω — частота бозонного спектра. Величина $\chi_s^0(\mathbf{q}, \Omega)$ для s^+ -сверхпроводника в чистом пределе (без примесей) для $\mathbf{q} \approx \mathbf{Q}$ имеет асимптотику

$$\left. \frac{\text{Im } \chi_s^0(\mathbf{q}, \Omega)}{\Omega} \right|_{\Omega \rightarrow 0} \sim (\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2, \quad (21)$$

т.е. является малой. Эта малость приводит к экспоненциальному малости обратного времени релаксации $1/T_1$, измеряемого в ЯМР-экспериментах, в силу известного соотношения

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\sim T \sum_{\mathbf{q}} \left. \frac{\text{Im } \chi_s(\mathbf{q}, \Omega)}{\Omega} \right|_{\Omega=0} \sim \\ &\sim T \sum_{\mathbf{q}} \chi_s^2(\mathbf{q}, 0) \left[\frac{\text{Im } \chi_s^0(\mathbf{q}, \Omega)}{\Omega} \right]_{\Omega=0}. \end{aligned} \quad (22)$$

Поскольку $\chi_s(\mathbf{q}, 0)$ имеет максимальные значения в окрестности $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$, $1/T_1$ мало согласно асимптотике (21). Однако при наличии немагнитных примесей выражение (22) уже не является экспоненциально малым. Численный расчет показывает скорее степенное возрастание $1/T_1$ с температурой. Показатель степени $1/T_1 \sim T^\alpha$ уменьшается по мере увеличения параметра $b = 2U_{\text{imp}}(\pi)/\Delta$, т.е. силы рассеяния фермиона с листа на лист поверхности Ферми. Численные результаты для $1/T_1$ вместе с экспериментальными данными представлены на рис. 18а. При низких температурах величина $1/T_1$ экспоненциально мала, но в области промежуточных температур $T \lesssim T_c$ закон ее изменения приближается к степенному со значениями показателя α в интервале 2–3. Для сверхпроводников с d-симметрией параметра

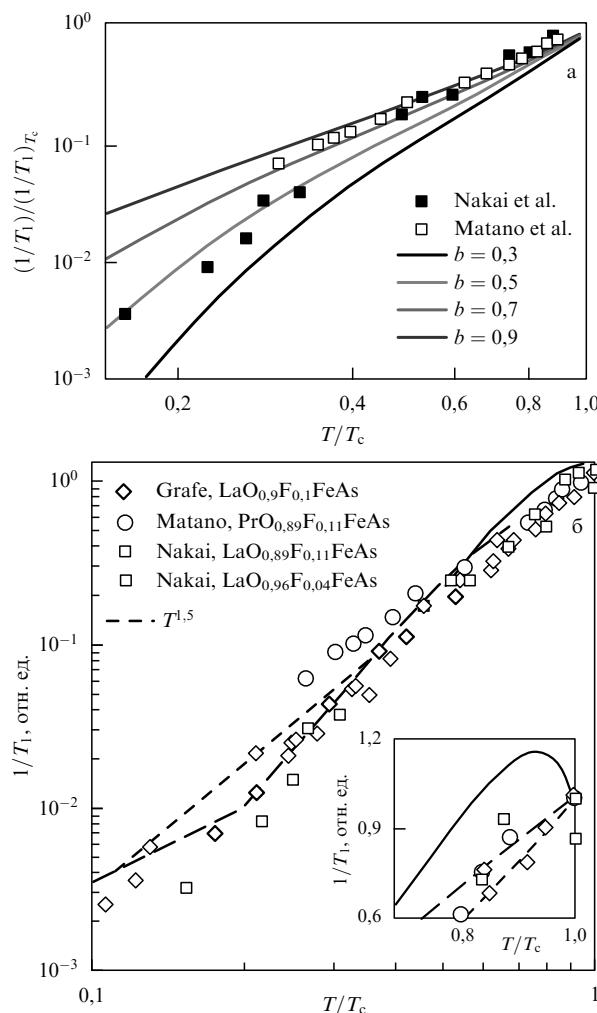


Рис. 18. Вычисленные (а) в [148] и (б) [147] температурные зависимости $1/T_1$ для сверхпроводника s^+ -типа с немагнитными примесями в сравнении с ЯМР-данными.

порядка $1/T_1 \sim T^3$, благодаря наличию линий нулей на поверхности Ферми. Степенной ход $1/T_1$, наблюдаемый в ЯМР-экспериментах на FeAs-системах, интерпретировался как признак существования нулей в щели на поверхности Ферми. Однако, как показано в рассматриваемой работе [148], подобное поведение может быть обусловлено наличием примесей в сверхпроводнике s^+ -типа, где имеются две щели на двух листах поверхности Ферми с разным знаком.

На рисунке 18б приведены аналогичные результаты расчета $1/T_1$ для s^+ -сверхпроводника с немагнитными примесями. Оба расчета [147, 148] выполнены одновременно и независимо. Описанная в этом разделе минимальная модель позволяет на основе естественных предположений о параметрах гамильтониана, согласованных с LDA-расчетами электронной структуры FeAs-соединений, найти решение уравнений для сверхпроводника с двумя разными по знаку щелями на дырочном и электронном листах поверхности Ферми и дать новую интерпретацию экспериментальных результатов по измерению ядерной релаксации в ряде соединений.

Одновременно со [147, 148] появилась работа [153], в которой использовалась та же минимальная модель со взаимодействием между дырками и электронами через антиферромагнитные флуктуации с $\mathbf{q} \approx \mathbf{Q}$. Решение урав-

нений для сверхпроводящей щели, записанных в приближении среднего поля, показало, что s^+ -состояние энергетически более выгодно, чем состояние с другой симметрией. Наряду с решениями для s - и s^+ -состояний получены решения, названные авторами работы [153] двойными d -состояниями, такими, при которых на дырочном и электронном листах реализуется сверхпроводящая щель с d -симметрией, но находящихся в антифазе друг к другу.

Упомянем еще одну работу [154], в которой исследовалась не коллективизированная модель, а скорее обменная гейзенберговская модель с двумя обменными взаимодействиями, J_1 и J_2 , между атомами Fe в FeAs-плоскости, дополнительно учитывающая хоппинг электронов по решетке (так называемая $t-J_1-J_2$ -модель [151]). Показано, что в этой модели возможны два вида d -симметрии ПП: $d_{x^2-y^2}: \sim \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y)$, $d_{xy}: \sim \Delta_0 \sin k_x \sin k_y$, и три вида s -симметрии:

$$s_{x^2+y^2}: \sim \Delta_0(\cos k_x + \cos k_y), \\ s_{x^2y^2}: \sim \Delta_0 \cos k_x \cos k_y.$$

Если спектр невзаимодействующих электронов имеет дырочную и электронную поверхности Ферми, разнесенные на вектор \mathbf{Q} , то сверхпроводящий ПП с симметрией $s_{x^2y^2}$ меняет знак на этих листах подобно тому, как это происходит в s^+ -состоянии, рассмотренном выше. Для $s_{x^2y^2}$ -состояния вычислены тунNELНЫЙ дифференциальный кондактанс dI/dV , глубина проникновения $\lambda(T)$, обратное время спин-решеточной релаксации $1/T_1$ и показано, как в этих величинах проявляются нули сверхпроводящей щели, лежащие между дырочными и электронными листами поверхности Ферми.

Описанная минимальная модель недавно была расширена с целью достижения большего соответствия с реальными $\text{La}_{1-x}\text{O}_y\text{FeAs}$ -соединениями [155]. Учитывая, что в элементарной ячейке имеется два атома Fe, авторы работы [155] рассматривают пять 3d-орбиталей ($d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$) на каждом из двух атомов Fe и три 4p-орбитали (p_x, p_y, p_z) для двух атомов As. В результате в базис электронных состояний модели включено 16 орбиталей и выписан гамильтониан возникающей таким образом $p-d$ -модели в приближении сильной связи. В гамильтониан взаимодействий включены локальные кулоновские взаимодействия атомов Fe: U (внутриорбитальное) и U' (межорбитальное), а также хундовский параметр J и параметр парного переноса J' . Эти параметры гамильтониана сильной связи подобраны с помощью подгонки рассчитанной электронной структуры к структуре, вычисленной в LDA для конкретного соединения с двумя дырочными поверхностями Ферми около точки Г и двумя электронными — около точки М.

С помощью построенного таким образом гамильтониана $p-d$ -модели в RPA рассчитывается матрица магнитных взаимодействий, которая обнаруживает на нулевой частоте пик в точке Г, возникающий вследствие нестинга двух дырочных поверхностей Ферми и двух электронных. Более сильный пик в точке М возникает за счет нестинга электронной и дырочной поверхностей, разделенных вектором \mathbf{Q} . Рассчитанная динамическая восприимчивость определяет ядро интегральных уравнений Элиашберга для сверхпроводника.

Численное решение уравнений при параметрах $U = 1,5$ эВ, $U' = 1,0$ эВ, $J = J' = 0,25$ эВ, $x = 0,1$,

$T = 0,002$ эВ дает максимальное значение T_c , соответствующее s^+ -симметрии. С другой стороны, при $U = 1,68$ эВ, $U' = 1,4$ эВ, $J = J' = 0,14$ эВ, $x = 0,1$, $T = 0,002$ эВ T_c соответствует d_{xy} -симметрии с нулями щели на поверхности Ферми. Анализ показывает, что выбор между этими двумя состояниями определяется параметром J/U' . При больших J/U' наиболее вероятно появление s^+ -симметрии, при которой щель меняет знак между дырочной и электронной поверхностями Ферми. При меньшем J/U' энергетически выгодной является d_{xy} -симметрия с нулями на поверхности Ферми.

5.4. Вывод эффективного гамильтониана

Минимальная модель FeAs-систем, описанная в разделе 5.2, представляет собой, по существу, феноменологическую модель с неопределенными параметрами гамильтониана. Представляет интерес вывести ее исходя из полной атомной электронной структуры соединения, например LaOFeAs, и численных расчетов из первых принципов. Эта программа в какой-то мере реализована в работе [156], авторы которой исходят из атомного приближения соединения, учитывая, что оно образовано чередующимися плоскостями, состоящими из FeAs₄-комплексов, разделенных слоями LaO.

Сравнение результатов LDA-расчета трехмерного соединения LaOFeAs и расчетов одной FeAs-плоскости показывает, что в области энергий, близких к уровню Ферми, различие в зонной структуре очень мало вследствие малости межплоскостного взаимодействия 3d-состояний Fe через LaO-слои. По этой причине усеченная модель соединения, описывающая одну FeAs-плоскость, является вполне адекватной для описания физических свойств полного соединения.

FeAs-плоскость представляет собой фактически три плоскости: одна образует квадратную решетку из атомов Fe, а две другие, расположенные выше и ниже ее, представляют собой решетки из атомов As, так что каждый атом Fe окружен октаэдром из атомов As. Состояния d Fe образуют пять орбиталей: (d_{xz} , d_{yz} , (d_{xy} , d_{z^2}) и $d_{x^2-y^2}$). Указанная группа орбиталей, вырожденных в свободном атоме, учитывает расщепление в кристаллическом поле искаженных октаэдров. Состояния s и p атома As частично гибридизуются и образуют базис из четырех состояний: p_x , p_y , sp_z^+ и sp_z^- , где $sp_z^\pm = a|s\rangle \pm b|p_z\rangle$ (рис. 19). В недопированном соединении ионы Fe^{2+} и As^{3-} содержат 14 электронов, которые располагаются по орбиталим так, как это показано на рис. 19.

Гамильтониан одной FeAs-плоскости в приближении сильной связи запишется в виде суммы трех членов: $H = H_a + T + U$, где

$$H_a = \sum_{iv\sigma} \varepsilon_d(v) d_{i\sigma}^{v+} d_{i\sigma}^v + \sum_{l\alpha\sigma} \varepsilon_{sp}(v) sp_{i\sigma}^{v+} sp_{i\sigma}^v, \quad (23)$$

$$T = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma v v'} (t_{vv'} d_{j\sigma}^{v'+} d_{i\sigma}^v + h.c.) - \sum_{i\sigma v\alpha} \sum_{l(i)} (V_{il}^{v\alpha} d_{i\sigma}^{v+} sp_{l\sigma}^\alpha + h.c.), \quad (24)$$

$$U = \sum_v U_v^d \sum_i n_{di\uparrow}^v n_{di\downarrow}^v + \sum_v U_v^{sp} \sum_i n_{spi\uparrow}^v n_{spi\downarrow}^v - \sum_{vv'} J_{vv'}^H \sum_i S_{di}^v S_{di}^{v'}, \quad (25)$$

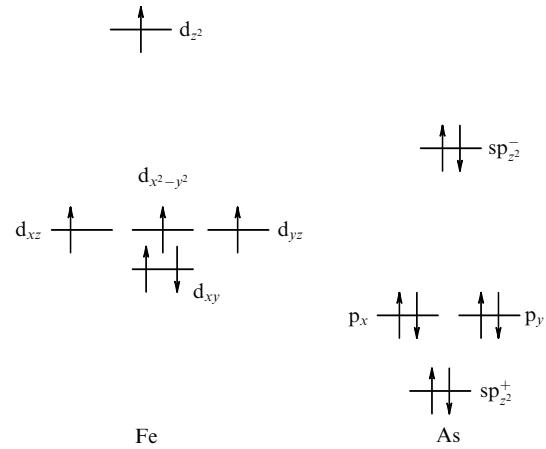


Рис. 19. Структура занятых состояний на атомах Fe и As одной плоскости FeAs в недопированном соединении LaOFeAs [156].

Здесь i нумерует узлы, занятые атомами Fe, $v = 1, \dots, 5$ — номер d-орбитали, l — номер атома As, индекс $\alpha = 1, \dots, 4$ нумерует гибридизованные sp-орбитали. Отдельные члены в H имеют следующий смысл: H_0 — энергия атомных уровней на Fe- и As-решетке, T — оператор переноса d-электрона с узла на соседний узел и гибридизации d- и sp-электронов на соседних узлах. Член (25) представляет собой кулоновское отталкивание электронов на d- и sp-орбиталах и хундовский внутриатомный обмен электронов между всеми d-орбиталами.

Для определения численных значений входящих в (23), (24) параметров хоппинга и гибридизации авторы подгоняют электронный спектр рассчитанного методом LDA FeAs-слоя к тому, который получали диагонализацией гамильтониана в (23), (24). Таблицы полученных значений приведены в работе [156]. Из них следует, что энергии $\varepsilon_d(v)$ и $\varepsilon_{sp}(\alpha)$ лежат в области $-4,8$ эВ и мало различаются для разных d-орбиталей (менее чем на 1 эВ). С другой стороны, матричные элементы хоппинга и гибридизации очень малы (если не равны нулю по условию симметрии), т.е. менее 1 эВ.

Кулоновская энергия в FeAs-соединениях составляет порядка 5 эВ, что существенно превышает величины матричных элементов хоппинга и параметров гибридизации, поэтому можно, используя теорию возмущений вблизи атомного предела, вывести эффективный гамильтониан. Его удобно представить в виде

$$H_{\text{eff}} = H_{xz, yz} + H_{xy, z^2} + H_{x^2-y^2, x^2-y^2} - J^H \sum_{i\mu\mu'} S_i^\mu S_i^{\mu'}. \quad (26)$$

Первые три члена можно записать в виде одного выражения:

$$H_{\mu\mu'} = - \sum_{\langle ij \rangle vv'\sigma} \tilde{t}_{vv'} c_{jv'\sigma}^+ c_{iv\sigma} - \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle\sigma v} \tilde{t}'_{vv'} c_{jv\sigma}^+ c_{iv\sigma} + \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle vv'} J_{vv'} S_i^v S_j^{v'} + \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle v} J'_{vv'} S_i^v S_j^v. \quad (27)$$

Суммирование в (27) по индексам v и v' идет по всем орбитальным, сгруппированным в три блока (см. индексы у отдельных членов в гамильтониане (26)). Эти блоки

независимы друг от друга. Но хундовский член в гамильтониане (26) связывает их между собой.

Таким образом, полный набор из пяти орбиталей разбивается на три сектора: (xz, yz) , (xy, z^2) и $(z^2 - y^2, z^2 - x^2)$. В каждом блоке гамильтониан описывает движение электронов по решетке, принадлежащей входящим в блок орбиталям с эффективным обменным взаимодействием между ближайшими и следующими за ними атомами Fe. Общий хундовский член, описывающий внутриатомный обмен между электронами, принадлежащими всем орбиталам, осуществляет связь между подсистемами (блоками).

Каждая из трех величин $H_{\mu\mu'}$ по своей структуре соответствует tJ -модели, являющейся предельным случаем сильного кулоновского взаимодействия. Как и в tJ -модели, обменные параметры возникают во втором порядке теории возмущений по хоппингу и в четвертом по гибридизации:

$$J_{vv'} \approx 4 \frac{t_{vv'}^2}{U^d}, \quad J'_{vv'} \approx 4 \frac{V_v^4}{(U^d)^3}. \quad (28)$$

Эти обменные взаимодействия антиферромагнитны, тогда как хундовский внутриатомный обмен ферромагнитен. Таким образом, в эффективном FeAs-слое присутствуют фрустрирующие антиферромагнитные взаимодействия между ближайшими соседями и хундовское взаимодействие, стремящееся организовать ферромагнитный порядок за счет движения электронов по решетке.

Анализ показывает, что сектор состояний, описывающий орбитали d_{xz} и d_{yz} , лучше всего соответствует свойствам недопированного соединения LaOFeAs. Реализуемая в нем AFM-структура (см. рис. 5), состоящая из ферромагнитных цепочек вдоль одной из осей базисной плоскости и из цепочек с антиферромагнитным чередованием спинов в двух других направлениях, отвечает его электронной структуре и должна описываться вкладом $H_{xz, yz}$ в эффективный гамильтониан (26). Тот факт, что по одному направлению спины атомов Fe выстроены ферромагнитно, обеспечивает возможность движения электронов в этом направлении. Этим и объясняется, почему недопированные соединения FeAs-группы являются металлами, а не диэлектриками, как купраты.

Обратим внимание еще на одну работу [157], в которой также делается вывод эффективного гамильтониана исходя из минимальной двухзонной модели, записанной в приближении сильной связи. Стартовый гамильтониан берется в виде $H = H_0 + H_{\text{int}}$, где

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}lm\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}}^{nm} - \mu) c_{\mathbf{k}n\sigma}^+ c_{\mathbf{k}m\sigma}, \quad (29)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{im} (Un_{im\uparrow} n_{im\downarrow} + Jc_{im\uparrow}^+ c_{im\downarrow}^+ c_{im\downarrow} c_{im\uparrow}) + \\ + \sum_{i\sigma\sigma'} (U_{12} n_{i1\sigma} n_{i2\sigma'} + Jc_{i1\sigma}^+ c_{i2\sigma'}^+ c_{i1\sigma'} c_{i2\sigma}). \quad (30)$$

Здесь $n, m = 1, 2$ — номера орбиталей d_{xz} и d_{yz} .

Гамильтониан H_{int} учитывает кулоновское отталкивание электронов на одном узле, находящихся на одной и той же или на разных орбиталах, а также хундовский обмен и парный перенос с одним и тем же параметром J .

В приближении сильной связи ($U, U_{12}, J \gg t$) выводится эффективный гамильтониан во втором приближе-

нии по хоппингу (в духе tJ -модели), его параметры подбираются так, чтобы поверхность Ферми состояла из двух дырочных карманов, в точке $\Gamma(0,0)$ и точке $M(\pi, \pi)$, и двух электронных — в точке $X(\pi, 0)$ и точке $Y(0, \pi)$. При этом авторы работы [157] опираются на результаты численных расчетов соединения LaOFeAs [61, 138]. В такой модели оказывается, что между электронами на одном и том же листе поверхности Ферми или между дырками существует притяжение. Взаимодействие электронов с дырками (находящимися на разных листах) приводит к одному из двух состояний: с s^+ - или d -симметрией ПП. Состояние расширенной s^+ -симметрии (со сменой знака или на разных листах) оказывается более устойчивым по сравнению с d -состоянием в широком интервале параметров. d -симметрия ПП энергетически выгодна при больших значениях J . Последний вывод противоречит работе [155], авторы которой исходили из расширенной модели, учитывающей все пять d -орбиталей.

Конечно, отдельные результаты анализа сверхпроводящего ПП в FeAs-системах могут различаться в зависимости от выбранных параметров гамильтониана и числа учитываемых орбиталей, но возможность специфической s^+ -симметрии ПП находит все больше подтверждений в теоретических работах.

5.5. Роль электронных корреляций

Зонная структура всех FeAs-систем рассчитывалась в LDA, игнорирующем электронную корреляцию. Следует, однако, сказать, что характер поверхности Ферми достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными и это дает основание предполагать, что FeAs-системы являются слабокоррелированными системами. В то же время некоторые экспериментальные факты, такие как высокое сопротивление ("плохие" металлические свойства) в нормальной фазе [158], отсутствие друдевского пика в оптической проводимости [158] и сильное температурно-зависящее перемещение спектрального веса в оптических измерениях [159], свидетельствуют о сильных корреляциях.

Таким образом, вопрос о том, являются ли FeAs-системы слабокоррелированными или сильнокоррелированными материалами, остается открытым. В этой ситуации важно иметь расчеты электронной структуры, учитывающие корреляционные эффекты для конкретного соединения в рамках метода LDA + DMFT на основе теории динамического среднего поля (dynamical mean field theory, DMFT).

В работе [13] зонная структура соединения LaOFeAs рассчитана методом LDA + DMFT с использованием метода Монте-Карло с непрерывным временем, обладающего высокой точностью, при решении вспомогательной однопримесной задачи. Были взяты следующие значения параметров взаимодействия: кулоновское отталкивание d -электронов на узле $U = 4$ эВ и хундовский обменный интеграл $J = 0,7$ эВ. При фиксированном значении температуры $T = 116$ К рассчитывались дисперсионные кривые, полная и парциальная плотности состояний. Мы приведем лишь данные о парциальной плотности 3d-состояний Fe и 4p-состояний As (рис. 20а).

Как видно из рисунка, электронные корреляции при параметрах $U = 4$ эВ и $J = 0,7$ эВ производят радикальную перестройку спектра по сравнению с таковым, полученным в LDA-расчетах. 3d-полоса, ранее занимаю-

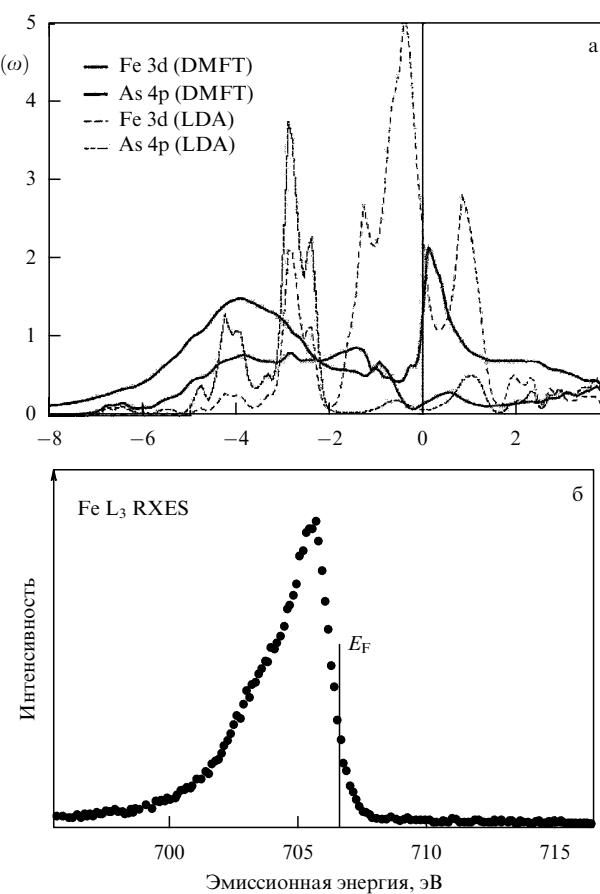


Рис. 20. Сравнение теоретической и экспериментальной плотности 3d-состояний Fe в LaOFeAs. (а) Парциальная плотность 3d- и 4p-состояний атомов Fe и As в соединении LaOFeAs, рассчитанная по методу LDA + DMFT в сравнении с результатами LDA-расчетов [13]. (б) Плотность 3d-состояний по данным рентгеновской резонансной эмиссионной спектроскопии (resonant x-ray emission spectroscopy, RXES) [160].

щая интервал энергий от -2 до 2 эВ, существенно расширяется, и формируются нижняя и верхняя хаббардовские зоны далеко от уровня Ферми. В окрестности уровня Ферми квазичастичный пик сильно уменьшается, его интенсивность характеризуется величиной $Z \approx 0,2-0,3$. Таким образом, при выбранных параметрах система является сильнокоррелированной. При увеличении параметра U до значения $4,5$ эВ возникает щель на поверхности Ферми, свидетельствующая о том, что LaOFeAs находится вблизи мотт-хаббардовского фазового перехода в диэлектрическое состояние. Такой вывод противоречит экспериментальным данным, в частности результатам рентгеновской эмиссионной спектроскопии (рис. 20б), которая дает распределение, близкое к данным LDA-расчета [160].

Авторы другой работы [161], использующие LDA+DMFT-подход при тех же значениях параметров U и J , приходят к выводу, что LaOFeAs является скорее слабокоррелированным материалом. В частности, при увеличении U до 5 эВ система остается металлической, т.е. LaOFeAs находится вдали от мотт-хаббардовского перехода. Оба исследования [13, 161] указывают, по-видимому, на то, что эта система остается умеренно коррелированной, а расхождение в количественных результатах связано с различием вычислительных процедур.

Проблема корреляций исследовалась детально также в работе [162]. Прежде всего в [162] были вычислены методом RPA эффективные кулоновские потенциалы на атомах Fe и редкоземельных элементов в соединениях $REOFeAs$ ($RE = Ce, Nd, Pr$), возникающие вследствие экранирования электронами других орбиталей. Оказалось, что в соединениях U существенно больше, чем в чистых металлических элементах Fe и Ce. В частности, на атомах Fe потенциал U оказался равным $3,69$ эВ. Эта величина того же порядка, что и $U = 4$ эВ, принятые в расчетах [13, 161], но все же меньше. Увеличение кулоновского взаимодействия в соединениях по сравнению с кулоновским взаимодействием в чистых металлах связано, по-видимому, с их слоистым характером, из-за чего другие электроны соединения недостаточно экранируют затравочные кулоновские потенциалы [162]. Значение U для 4f-электронов на атомах Ce оказалось равным 9 эВ.

В работе [162] исследовались корреляционные эффекты на 4f-состояниях атомов RE соединения $REOFeAs$ с помощью метода LDA + DMFT. Оказалось, что в соединениях с Pr и Nd занятые 4f-зоны расположены довольно глубоко под уровнем Ферми, проявляясь в локализованных магнитных моментах, слабо связанных с 3d-электронами на уровне Ферми. В то же время в соединении CeOFeAs занятые 4f-состояния расположены сразу ниже 3d-полосы, что может приводить к кондо-экранированию их моментов. Под действием давления возможна конкуренция образования кондовых синглетов на атомах Ce и куперовского спаривания. Иначе говоря, конкуренция между тяжелыми фермионами и сверхпроводимостью. Однако эта идея нуждается в экспериментальной проверке.

Конечно, электронные корреляции играют определенную роль в FeAs-системах, но к какому классу отнести эти соединения — умеренно коррелированным или слабокоррелированным — пока не ясно*.

6. Заключение

За полгода, прошедшие с момента открытия нового класса высокотемпературных сверхпроводников, усилиями мирового сообщества физиков, химиков и техно-

* Недавно появились работы [163–165], в которых продолжено исследование роли электронных корреляций в соединениях $REOFeAs$. Ранее методом динамического среднего поля (LDA + DMFT) были получены противоречивые результаты. Согласно [13] эти соединения являются сильнокоррелированными и находятся вблизи мотовского перехода, тогда как авторы [160] при тех же параметрах взаимодействия получили результаты, свидетельствующие о слабых корреляциях. В новых работах [163–165] повторилась противоречивая ситуация. Авторы [163, 164] высказываются в пользу сильных корреляций, тогда как в [165] найдены убедительные доказательства того, что FeAs-соединения являются слабокоррелированными системами. Эти новые аргументы появились после того, как авторы [165] показали важность учета гибридизации Fe-d- и As-p-состояний. Учет этого факта приводит к спектральной плотности электронных состояний, в которой не проявляется типичных черт сильнокоррелированных систем: в электронном спектре отсутствуют хаббардовские зоны и кондовый пик на уровне Ферми. Эти результаты хорошо согласуются с данными рентгеновской и фотоэмиссионной спектроскопии. Таким образом, появляется все больше данных, свидетельствующих о том, что FeAs-соединения являются системами со слабыми или по крайней мере умеренными электронными корреляциями. (Добавлено авторами при корректуре.)

логов достигнуты большие успехи в объяснении природы FeAs-соединений. Развернувшаяся активность исследователей сравнима только с той, которая появилась после открытия ВТСП в купратах. Однако настоящий период исследований существенно отличается от того периода двадцатилетней давности. Если двадцать лет назад исследователи двигались почти на ощупь, то теперь в их распоряжении оказался огромный опыт работы со сложными соединениями, развитые новейшие экспериментальные методики, совершенная вычислительная техника, а главное — физические идеи, выработанные при исследовании купратов, которые были немедленно использованы при изучении новых ВТСП-материалов.

Беспрецедентно быстрому продвижению исследований FeAs-соединений способствовало мгновенное распространение информации через электронные архивы данных. Обращает на себя внимание международный характер сотрудничества: как правило, статьи по FeAs-системам публикуются группами авторов из разных стран, лабораторий, являющихся специалистами разного профиля. Все это способствует быстрому накоплению информации о свойствах исследуемых объектов и осмыслению экспериментального материала. За прошедшие с момента открытия нового класса ВТСП полгода появилось порядка пятисот работ, таким образом, каждый день в электронных архивах появляется по 2–3 новых работы.

Если при изучении ВТСП в купратах потребовались годы исследований для понимания этих материалов, то прошедшие полгода исследований FeAs-соединений оказались достаточными для выяснения физических основ нового класса соединений и уже пришло время для обобщения результатов. Настоящий обзор представляет собой попытку такого систематического обобщения. Итак, что мы знаем вполне определенно о физических свойствах FeAs-систем?

Во-первых, их кристаллохимическую и электронную структуру. Различные классы соединений, относящиеся к FeAs-системам, такие как $REOFeAs$, AFe_2As_2 , $LiFeAs$ представляют собой слоистые структуры из чередующихся FeAs-слоев, построенных из $FeAs_4$ -комплексов. Эти слои — главный структурный элемент, определяющий электронные свойства соединений. Вследствие слоистой структуры FeAs-соединения по своим электронным свойствам являются квазидвумерными. Это сближает их с купратами, построенными из чередующихся CuO_2 -плоскостей, в которых электронные свойства определяются главным образом электронными орбиталами атомов этих слоев и в меньшей степени тех, которые находятся между этими слоями.

Однако между FeAs-системами и купратами имеется существенное различие, которое состоит в том, что исходные (стехиометрические) соединения являются диэлектриками в купратах и металлами в FeAs-системах. В обоих случаях, однако, исходные соединения являются антиферромагнетиками, с локализованными магнитными моментами в первом случае и с коллективизированным магнетизмом во втором. При дипировании исходных соединений температура магнитного упорядочения T_N резко уменьшается и при концентрации дипанта порядка 10 % (и менее) соединения становятся сверхпроводящими.

В обоих классах ВТСП-материалов дипирование представляет собой замещение атомов, лежащих вне

главных слоев соединений: FeAs-слоя и CuO_2 -слоя. Дипирование создает носители заряда в главных слоях, которые и определяют интересную физику в обоих ВТСП-материалах. Как и в купратах, в новом ВТСП-классе дипирование может создавать либо электроны, либо дырки в главном слое. В FeAs-системах возможности дипирования богаче благодаря легкой заменяемости в них химических элементов. Так, в соединениях $REOFeAs$ возможно замещение редкоземельного элемента (например, стронцием), кислорода (например, фтором), мышьяка (например, фосфором). В зависимости от соотношения валентности заменяемого иона и дипанта в FeAs-слое появляются электроны или дырки. Замечательно, что возможно частичное замещение атомов главного слоя: атомов Fe атомами Co, при этом в дипированном соединении индуцируется сверхпроводимость, в отличие от купратов, в которых замещение Cu из главного слоя разрушает сверхпроводимость.

Фазовые диаграммы на плоскости (T, x), где x — концентрация дипанта, являются очень схожими. Тем не менее между купратами и FeAs-системами имеется существенное различие, обусловленное электронными корреляциями. Дипированные ВТСП-купраты, в отличие от FeAs-систем, находятся вблизи мотт-хаббардовского перехода металл–диэлектрик, хотя в обоих случаях сверхпроводимость возникает вблизи перехода в антиферромагнитное состояние. Это означает, что купраты принадлежат к материалам с сильной электронной корреляцией, тогда как FeAs-системы скорее относятся к слабокоррелированным (или умеренно коррелированным) материалам, хотя этот вопрос пока не ясен.

Другой вопрос, который хорошо изучен, — это электронная структура FeAs-соединений. Несмотря на различную кристаллическую структуру соединений типа $REOFeAs$, AFe_2As_2 , $LiFeAs$, им свойственна единная электронная структура, обусловленная существованием одного структурного типа — FeAs-плоскостей. При различиях в химическом составе перечисленных систем электронная структура остается в основном неизменной. Электронные состояния вблизи уровня Ферми формируются 3d-орбиталью Fe, гибридизованными с 4p-орбиталью As. Плотность состояний на уровне Ферми у этих систем выше, чем у купратов, хотя плотность носителей ниже. Поверхность Ферми, рассчитанная из первых принципов в LDA, является многогранником. Она имеет два цилиндрических листа (вследствие двумерности электронных состояний) в центре зоны Бриллюэна, соответствующих дыркам, и два листа в ее углах, соответствующих электронам. Такая же структура поверхности Ферми характерна и для недипированных соединений, дипирование только меняет размеры электронных и дырочных карманов. Точки Г и М, около которых расположены дырочные и электронные карманы, разделены вектором $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$, которым связываются те и другие. Этот нестинг обуславливает антиферромагнитный порядок во всех FeAs-соединениях типа SDW с волновым вектором \mathbf{Q} , причем антиферромагнитная структура является единой для всех FeAs-соединений. Подчеркнем, что несмотря на огромное число вариантов химического состава FeAs-соединений (в пределах единой кристаллической структуры) их электронная и магнитная структура также остается единой.

Близость к антиферромагнитному упорядочению в купратах и в FeAs-системах обуславливает, по-видимому, спин-флуктуационный механизм спаривания, приводящий в обоих случаях к высоким значениям T_c . Если в купратах эта идея подтверждается d-симметрией сверхпроводящего параметра порядка, хорошо установленной экспериментально, то в FeAs-системах это является предметом самых актуальных исследований. Различные экспериментальные методики дают противоречивые результаты о симметрии сверхпроводящего параметра порядка в новых ВТСП. Одни исследования показывают s-симметрию ПП, тогда как другие демонстрируют признаки существования линии нулей ПП на поверхности Ферми, в частности, в экспериментах по измерению обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1$ методом ЯМР. Правда, имеется интересная концепция о существовании в FeAs-системах особой s^+ -симметрии сверхпроводящего ПП, при которой на дырочных и электронных листах поверхности Ферми реализуется безнулевая щель с обычной s-симметрией, но с различным знаком. Это означает, что сверхпроводящий ПП как функция импульса во всей зоне Бриллюэна проходит через нуль где-то за пределами дырочного и электронного карманов. В этой ситуации при наличии немагнитной примеси должна возникать степенная зависимость $1/T_1$ от температуры, которая может дать альтернативное объяснение наблюдаемой в ЯМР-экспериментах степенной зависимости $1/T_1$, трактуемой в пользу d- или p-симметрии ПП. Выяснение вопроса о симметрии сверхпроводящего ПП в FeAs-сверхпроводниках является главной задачей, решение которой необходимо для выявления механизма спаривания. Хотя успехи синтеза монокристаллов соединений в последнее время значительно приблизили эту проблему к решению, пока еще вопросов остается больше, чем ответов.

Мы видим, как в последнее время быстро продвигается синтез новых соединений. Обнаружен новый класс слоистых систем (FeSe, FeS, FeTe), не содержащих As, которые, однако, имеют тот же структурный мотив FeSe_4 (как и FeAs_4), который формирует главные плоскости. В этом новом классе слоистых систем под воздействием давления возникает сверхпроводимость с достаточно высокими T_c (27 К в FeSe). Важным для понимания механизма сверхпроводимости во всех FeAs-системах является тот факт, что эти соединения в стехиометрическом составе являются антиферромагнетиками. Несомненно, что в FeAs-системах будут обнаружены новые типы сверхпроводящих соединений.

Открытие нового класса ВТСП в FeAs-системах рождает ожидание появления новых ВТСП-систем среди химических соединений. Путеводной нитью для физиков при поиске новых систем становится идея о слоистых структурах на основе переходных элементов, которые при стехиометрическом составе являются антиферромагнетиками и которые легко допускают замещение каких-то химических элементов. Для химиков важным являются идеи кристаллохимии и анализ валентности ионов в синтезируемых соединениях. Впрочем, возможны совершенно неожиданные открытия.

Работа выполнена при частичной поддержке Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (гранты НШ-1941.2008.2 и НШ-1929.2008.2).

Список литературы

1. Kamihara Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012 (2006)
2. Watanabe T et al. *Inorg. Chem.* **46** 7719 (2007)
3. Kamihara Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296 (2008)
4. Chen G F et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002 (2008)
5. Ren Z-A et al. *Mater. Res. Innovat.* **12** (3) 56 (2008)
6. Ren Z-A et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 2215 (2008)
7. Margadonna S et al., arXiv:0806.3962
8. Rotter M, Tegel M, Johrendt D *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006 (2008)
9. Tapp J H et al. *Phys. Rev. B* **78** 060505(R) (2008)
10. Wang X C et al., arXiv:0806.4688
11. Mizuguchi Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 152505 (2008)
12. Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A *Phys. Rev. Lett.* **101** 026403 (2008)
13. Haule K, Shim J H, Kotliar G *Phys. Rev. Lett.* **100** 226402 (2008)
14. Yang J et al., arXiv:0809.3582
15. Lu W et al. *Solid State Commun.* **148** 168 (2008)
16. Ren Z-A et al. *Europhys. Lett.* **82** 57002 (2008)
17. Yang J et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 082001 (2008)
18. Yang H et al., arXiv:0803.0623
19. Zhu X et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 105001 (2008)
20. Sefat A S et al. *Phys. Rev. B* **77** 174503 (2008)
21. Cheng P et al. *Phys. Rev. B* **78** 134508 (2008)
22. Mukuda H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 093704 (2008)
23. Wang C et al. *Europhys. Lett.* **83** 67006 (2008)
24. Wen H-H et al. *Europhys. Lett.* **82** 17009 (2008)
25. Mu G et al., arXiv:0806.2104
26. Sefat A S et al. *Phys. Rev. B* **78** 104505 (2008)
27. Cao G et al., arXiv:0807.1304
28. Li Y K et al., arXiv:0808.3254
29. Kawabata A et al., arXiv:0807.3480
30. Li H et al., arXiv:0807.3153
31. Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C *Phys. Rev.* **147** 295 (1966)
32. Xu G et al. *Europhys. Lett.* **82** 67002 (2008)
33. Wang X L et al., arXiv:0806.0063
34. Jia Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 032503 (2008)
35. Ding L et al. *Phys. Rev. B* **77** 180510(R) (2008)
36. Ma Y et al., arXiv:0806.2839
37. de la Cruz C et al. *Nature* **453** 899 (2008)
38. Dong J et al. *Europhys. Lett.* **83** 27006 (2008)
39. Chen Y et al. *Phys. Rev. B* **78** 064515 (2008)
40. Cao C, Hirschfeld P J, Cheng H-P *Phys. Rev. B* **77** 220506(R) (2008)
41. Ma F, Lu Z-Y *Phys. Rev. B* **78** 033111 (2008)
42. Zhao J et al. *Nature Mater.* **7** 953 (2008); arXiv:0806.2528
43. Cimberle R et al., arXiv:0807.1688
44. Klauss H-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 077005 (2008)
45. Opahle I et al., arXiv:0808.0834
46. Drew A J et al., arXiv:0807.4876
47. Lebèque S *Phys. Rev. B* **75** 035110 (2007)
48. Singh D J, Du M-H *Phys. Rev. Lett.* **100** 237003 (2008)
49. Mazin I I et al., arXiv:0806.1869
50. Kuroki K et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004 (2008)
51. Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **87** 647 (2008) [*JETP Lett.* **87** 560 (2008)]
52. Vildosola V et al. *Phys. Rev. B* **78** 064518 (2008)
53. Liu C et al., arXiv:0806.2147
54. Lu D H et al., arXiv:0807.2009
55. Coldea A I et al., arXiv:0807.4890
56. Mazin I I et al. *Phys. Rev. B* **78** 085104 (2008)
57. Mazin I I et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003 (2008)
58. Ishibashi S, Terakura K, Hosono H *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 053709 (2008)
59. Mazin I I et al., arXiv:0803.2740
60. Dai X et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057008 (2008)
61. Lee P A, Wen X-G, arXiv:0804.1739
62. Yao Z-J, Li J-X, Wang Z D, arXiv:0804.4166
63. Wang F et al., arXiv:0807.0498
64. Gonnelli R S et al., arXiv:0807.3149
65. Grafe H-J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 047003 (2008)
66. Shan L et al. *Europhys. Lett.* **83** 57004 (2008)
67. Chen T Y et al. *Nature* **453** 1224 (2008)
68. Millo O et al. *Phys. Rev. B* **78** 092505 (2008)
69. Wang Y et al., arXiv:0806.1986
70. Samuely P et al., arXiv:0806.1672
71. Martin C et al., arXiv:0807.0876

72. Kondo T et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 147003 (2008)
73. Pan M H et al., arXiv:0808.0895
74. Aiura Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 103712 (2008); arXiv:0808.1063
75. Matano K et al. *Europhys. Lett.* **83** 57001 (2008)
76. Luetkens H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097009 (2008)
77. Yates K A et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 092003 (2008)
78. Prozorov R et al., arXiv:0805.2783
79. Deutscher G *Rev. Mod. Phys.* **77** 109 (2005)
80. Chen G-F et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 3403 (2008)
81. Sasamal K et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 107007 (2008)
82. Shein I R, Ivanovskii A L, arXiv:0806.0750
83. Krellner C et al. *Phys. Rev. B* **78** 100504(R) (2008)
84. Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **88** 155 (2008) [*JETP Lett.* **88** 144 (2008)]
85. Ma F, Lu Z-Y, Xiang T, arXiv:0806.3526
86. Singh D *J. Phys. Rev. B* **78** 094511 (2008)
87. Liu C et al., arXiv:0806.3453
88. Liu H et al. *Phys. Rev. B* **78** 184514 (2008); arXiv:0806.4806
89. Zabolotny V B et al., arXiv:0808.2454
90. Dai J et al., arXiv:0808.0065
91. Nakamura H et al., arXiv:0806.4804
92. Ding H et al. *Europhys. Lett.* **83** 47001 (2008)
93. Zhao L et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 4402 (2008); arXiv:0807.0398
94. Li G et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 107004 (2008)
95. Wray L et al., arXiv:0808.2185
96. Mu G et al., arXiv:0808.2941
97. Altarawneh M et al., arXiv:0807.4488
98. Wang Z-S et al. *Phys. Rev. B* **78** 140501(R) (2008)
99. Uemura Y J et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2665 (1991)
100. Ren C et al., arXiv:0808.0805
101. Drew A J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097010 (2008)
102. Aczel A A et al., arXiv:0807.1044
103. Goko T et al., arXiv:0808.1425
104. Zhang Y et al., arXiv:0808.2738
105. Alireza P L et al., arXiv:0807.1896
106. Sefat A S et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 117004 (2008)
107. Ning F et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 103705 (2008)
108. Qi Y et al., arXiv:0807.3293
109. Leithe-Jasper A et al., arXiv:0807.2223
110. Ronning F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 342203 (2008)
111. Kumar M et al., arXiv:0807.4283
112. Torikachvili M S et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057006 (2008)
113. Kreyssig A et al. *Phys. Rev. B* **78** 184517 (2008); arXiv:0807.3032
114. Su Y et al., arXiv:0807.1743
115. Huang Q et al., arXiv:0806.2776
116. Goldman A I et al. *Phys. Rev. B* **78** 100506(R) (2008)
117. Zhao J et al. *Phys. Rev. B* **78** 140504(R) (2008)
118. Kaneko K et al., arXiv:0807.2608
119. Yildirim T *Phys. Rev. Lett.* **101** 057010 (2008)
120. Fang C et al. *Phys. Rev. B* **77** 224509 (2008)
121. Xu C, Müller M, Sachdev S *Phys. Rev. B* **78** 020501(R) (2008)
122. Tegel M et al., arXiv:0806.4782
123. Jeevan H S et al. *Phys. Rev. B* **78** 092406 (2008)
124. Ren Z et al. *Phys. Rev. B* **78** 052501 (2008)
125. Wu T et al., arXiv:0808.2247
126. Miclea C F et al., arXiv:0808.2026
127. Zhao J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 167203 (2008)
128. Singh Y et al., arXiv:0808.3116
129. Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V, arXiv:0807.1010
130. Zhang L et al., arXiv:0808.2653
131. Hsu F-C et al., arXiv:0807.2369
132. Subedi A et al. *Phys. Rev. B* **78** 134514 (2008)
133. Kotegawa H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 113703 (2008)
134. Nakai Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 073701 (2008)
135. Liu Z et al., arXiv:0808.1784
136. Fang M H et al., arXiv:0807.4775
137. Chen X H et al. *Nature* **453** 761 (2008)
138. Raghu S et al. *Phys. Rev. B* **77** 220503(R) (2008)
139. Cao C, Hirschfeld P J, Cheng H-P *Phys. Rev. B* **77** 220506(R) (2008)
140. Chen T Y et al. *Nature* **453** 1224 (2008)
141. Ding H et al. *Europhys. Lett.* **83** 47001 (2008)
142. Hashimoto K et al., arXiv:0806.3149
143. Malone L et al., arXiv:0806.3908
144. Hicks C W et al., arXiv:0807.0467
145. Grafe H-J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 047003 (2008)
146. Nakai Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 073701 (2008)
147. Parker D et al. *Phys. Rev. B* **78** 134524 (2008)
148. Chubukov A V, Efremov D V, Eremin I *Phys. Rev. B* **78** 134512 (2008)
149. Korshunov M M, Eremin I *Phys. Rev. B* **78** 140509(R) (2008)
150. Korshunov M M, Eremin I, arXiv: 0804.1793
151. Seo K, Bernevig B A, Hu J *Phys. Rev. Lett.* **101** 206404 (2008); arXiv:0805.2958
152. Barzykin V, Gorkov L P, arXiv:0806.1933
153. Bang Y, Choi H-Y *Phys. Rev. B* **78** 134523 (2008)
154. Parish M M, Hu J, Bernevig B A *Phys. Rev. B* **78** 144514 (2008); arXiv:0807.4572
155. Yanagi Y, Yamakawa Y, Ono Y, arXiv:0808.1192
156. Manousakis E et al. *Phys. Rev. B* **78** 205112 (2008); arXiv:0806.3432
157. Chen W et al., arXiv:0808.3234
158. Dong J et al. *Europhys. Lett.* **83** 27006 (2008)
159. Boris A V et al., arXiv:0806.1732
160. Kurmaev E Z et al., arXiv:0805.0668
161. Shorikov A O et al., arXiv:0804.3283
162. Miyake T et al., arXiv:0808.2442
163. Craco L et al. *Phys. Rev. B* **78** 134511 (2008); arXiv:0805.3636
164. Laad M S et al., arXiv:0810.1607
165. Anisimov V I et al., arXiv:0810.2629

FeAs systems: a new class of high-temperature superconductors

Yu.A. Izumov, E.Z. Kurmaev

Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
ul. S. Kovalevskoi 18, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation
Tel. (7-343) 374-4193, (7-343) 374-4183. Fax (7-343) 374-5244
E-mail: yuri.izumov@inp.uran.ru, kurmaev@ifmlrs.uran.ru

This is the first systematic review of a new class of high- T_c superconductors which includes iron-based layered compounds of the types $REOFeAs$ (RE : a rare earth element), AFe_2As_2 (A : Ba, Sr, Ca), $LiFeAs$, etc., all of which are antiferromagnetic metals when stoichiometric and become superconducting (with a T_c maximum currently of 55 K) when doped with elements of different valence. The common structural element for all these compounds is layers of $FeAs_4$ complexes. The electronic states near the Fermi level are formed by Fe 3d-states. As shown theoretically by LDA calculations and experimentally by ARPES, the electronic structure of a FeAs compound consists of a multisheet Fermi surface with two hole pockets at the center and two electron pockets at the corners of the Brillouin zone. In this paper, the superconducting properties of such systems are reviewed in detail, including the superconducting critical field, superconducting order parameter (OP), and T_c as a function of the doping level. The fact that different measurements lead to different conclusions on the OP symmetry is discussed. The transport, magnetic and superconducting properties of FeAs systems are analyzed in comparison with those of the cuprates. The basic electronic models of the FeAs compounds are described, which use their electronic structure and take advantage of the antiferromagnetic ordering of doped compounds to explain the electron pairing. It is shown that unlike the cuprates the superconducting FeAs systems are weakly (or moderately) correlated materials far from the Mott–Hubbard transition. It is concluded that setting aside the symmetry of the superconducting order parameter, the physical properties of FeAs compounds are fairly well understood.

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

Bibliography — 165 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (12) 1307–1334 (2008)

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812d.1307

Received 1 September 2008

Physics – Uspekhi **51** (12) (2008)