УДК 538.945

Обзор

Современное состояние исследований сверхпроводящей и электронной подсистемы стехиометрических ферропниктидов семейства 1144

Т. Е. Кузьмичева[1*], С. А. Кузьмичев[1,2], А. Ю. Дегтяренко[1]

1 Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т 53, 119991 Москва, Россия
2 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия
* e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru

Поступила в редакцию 22.03.24, после переработки 12.04.24, принята к публикации 29.07.24.

Благодаря многозонной структуре, взаимодействию сверхпроводящей и магнитной подсистем представители нового семейства 1144 железосодержащих сверхпроводников демонстрируют ряд уникальных свойств, нехарактерных для других семейств ферропниктидов. Однако, из-за быстрой деградации на открытом воздухе эти удивительные материалы до сих пор остаются относительно малоизученными. В обзоре кратко рассмотрены кристаллическая структура, фазовая диаграмма допирования и давления, особенности зонной структуры и экспериментальные данные о щелевой структуре пниктидов семейства 1144. Приводится сравнение свойств семейства 1144 со свойствами родственного семейства 122.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники; пниктиды; зонная структура; сверхпроводящий параметр порядка; фазовая диаграмма.

DOI: 10.62539/2949-5644-2024-0-2-66-78

1. Введение

Среди железосодержащих СП особый интерес представляет недавно открытое [1] семейство 1144 — (*Ae*, *A*)Fe_2As_2, где *Ae* — щелочноземельный металл Ca, Sr или магнитный редкоземельный металл Eu, *A* — щелочной металл K, Rb, Cs. Представители семейства 1144 переходят в сверхпроводящее (СП) состояние при критических температурах T_c до 37 К и являются полным стехиометрическим аналогом системе 122 (*Ae*, *A*)Fe_2As_2. Кристаллическая решетка последней состоит из СП блоков Fe-As, разделенных вдоль *c*-направления плоскостями щелочно-земельного металла. Система 1144 обладает тетрагональной структурой, состоящей из двух чередующихся вдоль *c*-направления неэквивалентных блоков 122-типа, в которой блоки Fe-As плоскости разделены поочередно плоскостями *Ae* и *A* [2], как показано на рис. 1(a).

Слоистая структура пниктидов семейства 1144 обусловливает достаточно сильную анизотропию их свойств вдоль и поперек кристаллографических плоскостей. Транспортные, магнитные и термодинамические измерения монокристаллов $CaKFe_4As_4$ с $T_c \approx 35$ К и $EuRbFe_4As_4$ с $T_c \approx 36$ К показали примерно двукратную анизотропию магнитных свойств вдоль *ab*- и *c*-направлений кристаллической решетки [3, 4]. Оба семейства, 122 и 1144, являются сверхпроводниками второго рода и представляются весьма перспективными для практических применений благодаря умеренным критическим температурам и высоким критическим плотностям тока по сравнению с другими семействами железосодержащих сверхпроводников (до 108 А/см^2 в монокристаллах) [5].

При росте кристаллов фаза 122 соперничает с 1144 и, согласно теоретической работе [6], устойчивая фаза может быть получена в соединениях вида *XY*Fe_4As_4, где *XY* – CaK, SrRb, SrCs, CaRb или CaCs. В соединениях с магнитными редкоземельными элементами возможно возникновение фазы $XYFe_4As_4$ при XY – EuCs, EuRb. К настоящему моменту сверхпроводимость в соединениях системы 1144 подтверждена для $Eu(Cs/Rb)Fe_4As_4$, $CaAFe_4As_4$ (A = =K, Rb, Cs) и $SrZFe_4As_4$ (Z = Rb, Cs). В то же время, для каждого соединения семейства 1144 существует стабильный аналог из железосодержащих сверхпроводников семейства 122, кроме соединений $Eu_{1-x}(Cs/Rb)_xFe_2As_2$: данные о синтезе и характеризации подобных соединений в литературе на сегодня отсутствуют. Хотя рост чистой фазы 1144, по-видимому, невозможен, минимизация объемной доли «паразитной» фазы 122 является отдельной задачей. В качестве существенного достижения здесь стоит отметить результаты работ [7, 8], в которых были получены достаточно крупные монокристаллы $EuCsFe_4As_4$ размером до 2.5 × 2.0 мм^2, содержащие лишь следовые количества несверхпроводящей фазы $EuFe_2As_2$. В работе [9] с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было выявлено, что, помимо сверхпроводящей фазы CaK-1144, в объеме монокристалла выявляются два типа дефектов. Дефект с толщиной 55 Å оказывается сростком фазы $CaFe_2As_2$ (рис. 1d). Второй тип дефектов проявляется в виде монослоев $CaFe_2As_2$ (см. рис. 1d). Следов соединения KFe_2As_2 обнаружено не было. Схематические модели распределения двух типов дефектов показаны на рис. 1e, g, а градация цвета указывает на критическую температуру СП перехода. Сростки рассматриваются как несверхпроводящие планарные дефекты. Монослои же считаются СП дефектами с более низкой T_c, чем в матрице CaK -1144. Такие сростки действуют как эффективные центры пиннинга, вызывающие необычные свойства J_c в CaK-1144 [10]. В соединении сверхпроводника с магнитным упорядочением $EuRbFe_4As_4$ был выявлен только один тип дефектов (рис. 2b) в виде монослоев фазы $RbFe_2As_2$, которые имеют температуру СП перехода $T_c \approx 2.6$ K, ниже, чем $T_c \approx 36$ K для аналогичного соединения 1144 36 K ($T_c \approx 2.6$ K). В работе [11], в соединение $EuRbFe_4As_4$, выращенном из расплава собственного компонента FeAs, преобладают несверхпроводящие включения $EuFe_2As_2$ с $T_c \approx 19$ K. Оба типа дефектов [10,11] могут выступать в роли двумерных центров пиннинга вихрей Абрикосова.

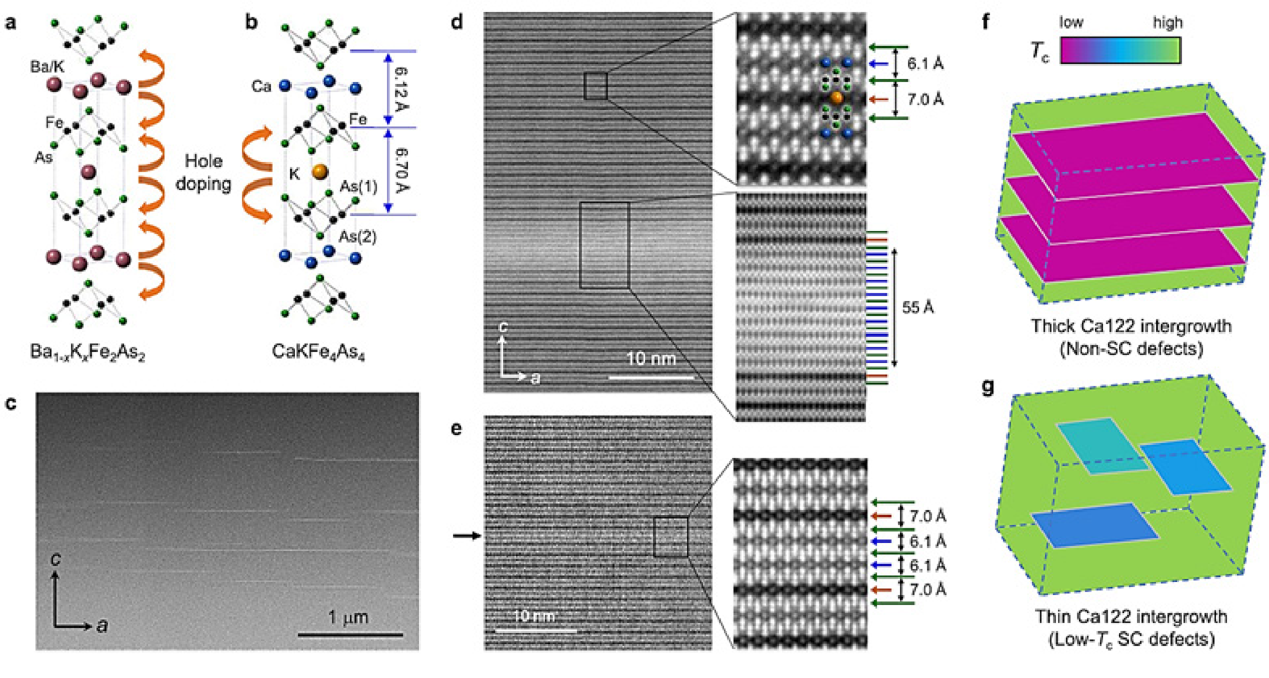

Рис. 1. a, b) Модели кристаллических структур BaK –122 и CaK –1144. c, d, e) Изображения микроструктуры с различным увеличением монокристаллов $CaKFe_4As_4$, g-типом дефектов. Рисунки взяты из работы [9].

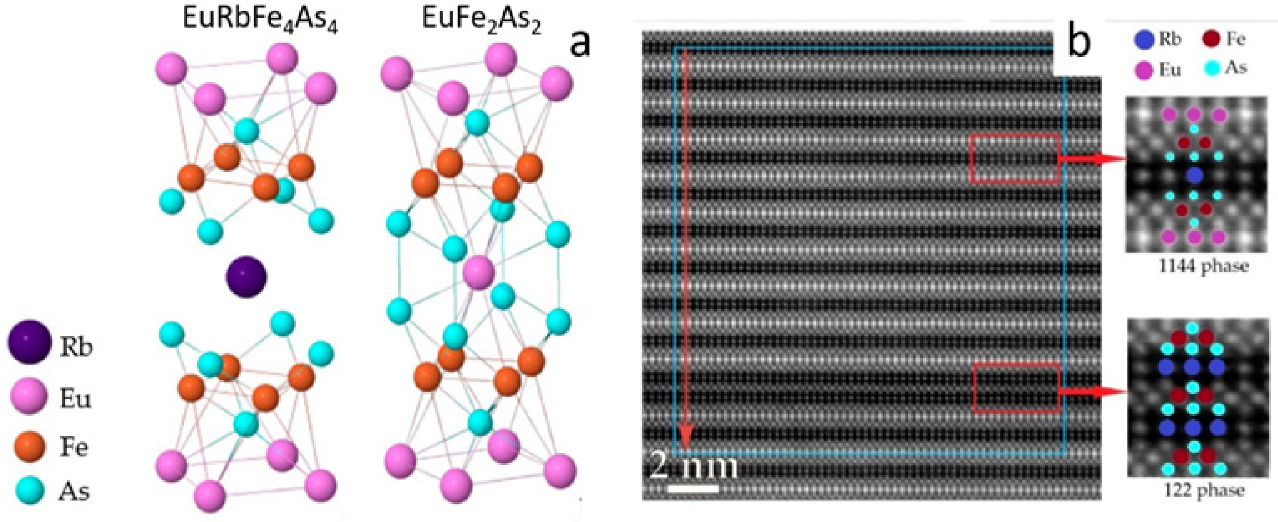

Рис. 2. (a) модели кристаллических структур пниктидов семейства 1144 и родственной фазы 122 на примере сверхпроводящего соединения с магнитным упорядочением $EuRbFe_4As_4$. (b) изображение микроструктуры в режиме темного поля монокристалла $EuRbFe_4As_4$. Рисунки взяты из работы [11].

К сожалению, при исследовании свойств пниктидов семейства 1144 экспериментаторы сталкиваются с серьезными трудностями. Наличие щелочного металла в структуре обусловливает достаточно быструю деградацию этих материалов в присутствии даже следовых количеств паров воды и кислорода. При экспонировании на открытом воздухе сверхпроводимость большинства пниктидов семейства 1144 полностью разрушается за 10–15 минут (критическая температура T_c обращается в ноль). Таким образом, отбор, подготовка и монтаж образов, а также сам процесс эксперимента необходимо проводить в защитной атмосфере. Напротив, соединение $CaKFe_4As_4$ устойчиво на открытом воздухе.

2. Фазовая диаграмма, исследование транспортных и магнитных свойств

Известно, что пниктиды семейства 122 в стехиометрическом составе имеют орторомбическую структуру и демонстрируют дальний антиферромагнитный (АФМ) порядок с волной спиновой плотности (ВСП) при $T < T_m$ (T_m — температура АФМ перехода). При $T_m < T < T_s$ (T_s — температура структурного перехода) образуется нематическая фаза: немагнитное состояние с орторомбической структурой. При частичном электронном, дырочном или изовалентном замещении ВСП подавляется и возникает СП фаза, образующая «колокол» допирования.

В отличие от родственных им соединений семейства 122, пниктиды семейства 1144 сверхпроводят в стехиометрическом составе без присутствия нематических флуктуаций [12]: в пниктидах 1144 отсутствует структурной переход в диапазоне температур T = 2–300 К [3]. Действительно, резистивная температурная зависимость монокристалла стехиометрического состава $CaKFe_4As_4$, показанная линией черного цвета на рис. 3(a) по данным [13], выше T_c демонстрирует монотонный рост и не имеет каких-либо особенностей. Вообще говоря, по сравнению с системой 122, присутствие в кристаллической структуре 1144 чередующихся слоев щелочных металлов осуществляет дырочное «самодопирование». Таким образом, пниктиды семейства 1144 от природы обладают оптимальными СП свойствами: интересно отметить, что максимальная $T_c \approx 38$ К семейства 122, достигаемая в соединении $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ с дырочным допированием, примерно соответствует максимальной $T_c \approx 37$ К стехиометрических пниктидов 1144.

Уникальная особенность семейства 1144 заключается в том, что свойства отдельных его представителей не аналогичны друг другу, а достаточно сильно разнятся. Большинство стехиометрических соединений $CaAFe_4As_4$ не имеют магнитного перехода [5, 13] (см. также рис. 3(a)). Частичное замещение (Fe,Co) и (Fe,Ni) в СП блоках FeAs вызывает АФМ переход при температурах $T_m \approx 50–60$ К (отмечена стрелками на рис. 3 (a)), а также приводит к появлению довольно экзотических типов вихревых спиновых структур, сосуществующих с СП фазой, и сопровождается уменьшением T_c [13, 14]. Фазовая диаграмма допирования по данным исследования $CaK(Fe_{1-y}Co_y)_4As_4$ и $CaK(Fe_{1-y}Ni_y)_4As_4$ [13] приведена на рис. 2 (b). Отметим, что при частичных электронных замещениях (Fe,Co) и (Fe,Ni) меняется только концентрация допирующих электронов, при этом топология фазовой диаграммы остается примерно постоянной (см. рис. 4(b)).

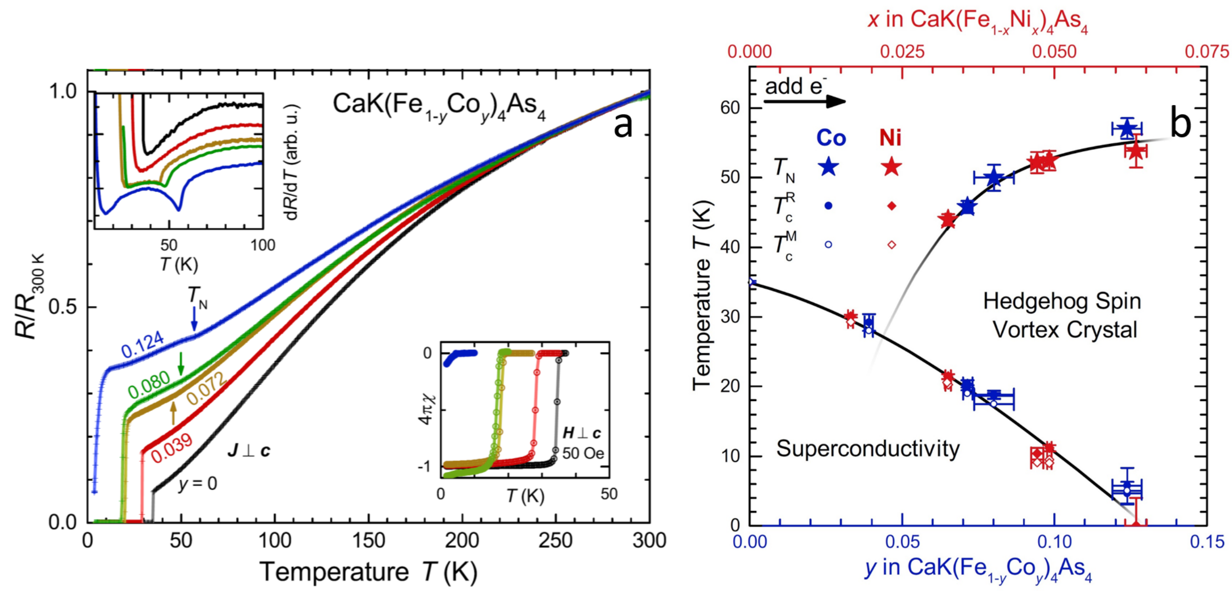

Рис. 3. (a) Температурные зависимости сопротивления монокристаллов $CaK(Fe_{1-y}Co_y)_4As_4$ с вариацией степени электронного замещения. Стрелками отмечен АФМ переход с характерной температурой Нееля TN. На верхней вставке приведены фрагменты зависимостей dR/dT, содержащие СП и АФМ переходы. На нижней вставке показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости тех же монокристаллов. (b) Фазовая диаграмма допирования $CaK(Fe_{1-y}Co_y)_4As_4$ (точки синего цвета, нижняя ось) и $CaK(Fe_{1-y}Ni_y)_4As_4$ (точки красного цвета, верхняя ось). Звездами отмечены температуры Нееля, сплошными и открытыми кружками — критические температуры СП перехода по данным резистивных и магнитных измерений. Рисунки взяты из работы [13].

Напротив, в соединениях $EuAFe_4As_4$ наблюдается геликоидальный дальний магнитный порядок подрешетки Eu^{2+} при температуре порядка $T_m^* \approx 12–15$ K, которое проявляется в виде выраженной особенности на температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости [14–16]. Несмотря на магнетизм, сверхпроводимость в данном семействе сохраняется, по разным оценкам, в полях выше 65 Тл.

Фазовая диаграмма магнитных пниктидов семейства 1144 в координатах давление-температура приведена в работах [14, 17, 18]. Эксперименты методами мюонной спиновой спектроскопии (μSR), магнитных и транспортных измерений [14, 17, 18] продемонстрировали, что с увеличением приложенного давления в магнитных соединениях $EuRbFe_4As_4$ и $EuCsFe_4As_4$ критическая температура T_c падает, вместе с этим увеличивается температура магнитного перехода T_m; по данным оценкам, T_c и T_m становятся сравнимы друг с другом при давлении около 7 ГПа. В допированных $CaK(Fe,Ni)_4As_4$, как сообщалось в работе [14], T_c и T_m уменьшаются под давлением, при этом магнитный переход исчезает при давлении около 3 ГПа.

3. Зонная структура и поверхность Ферми

Зонная структура пниктидов семейства 1144 схожа с таковой для материалов семейства 122, однако имеет более сложную конфигурацию. Как показано на рис. 4 (a), по данным зонных расчетов [19–21] уровень Ферми в пниктидах семейства 1144 пересекают 10–12 зон, образуя вложенные электронные и дырочные цилиндров вокруг M и Г точек зоны Брюллиена, слабо гофрированных вдоль k_z-направления и соединенные вектором нестинга [22]. Исследования методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) на данный момент проведены, в основном, для $CaKFe_4As_4$ и $EuRbFe_4As_4$ [22, 23]. В Г-точке авторы [22, 23] различают три дырочных цилиндра (рис. 4 (b)), на которых ниже T_c могут открываться несколько СП щелей; наличие нескольких концентрических электронных листов поверхности Ферми надежно не разрешено в эксперименте: согласно данным ФЭСУР [22], вокруг M-точки наблюдается единый «эффективный» электронный цилиндр (рис. 4 (b)). Для $EuCsFe_4As_4$ аналогичные данные отсутствуют в литературе.

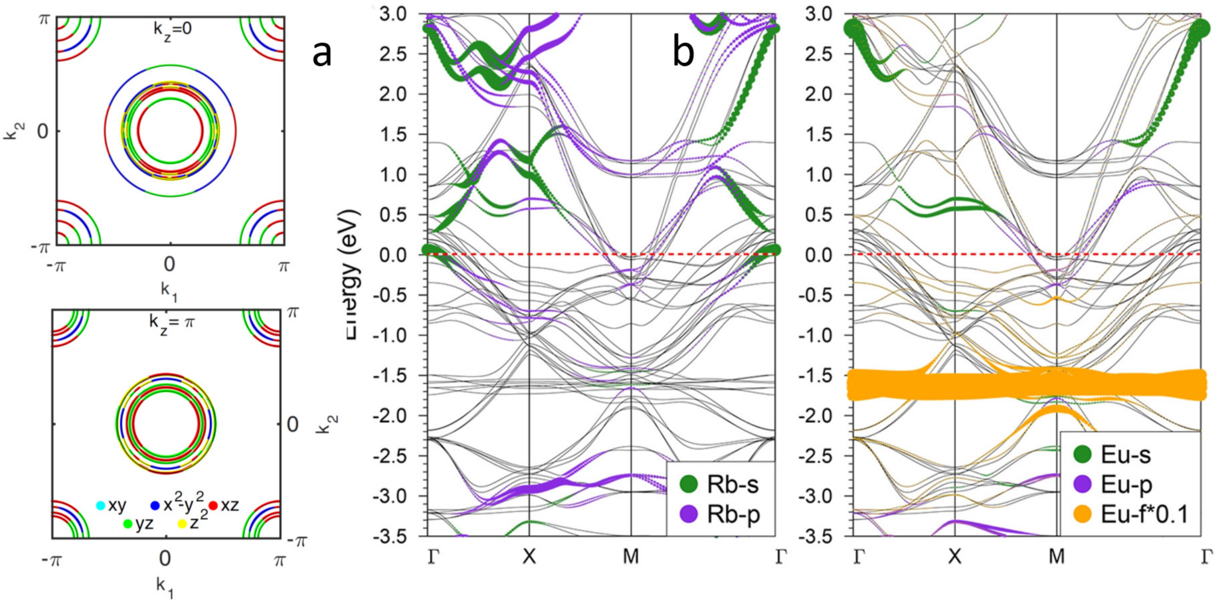

Рис. 4. (a) Расчет поверхности Ферми CaKFe4As4 для двух k_z = 0 (сверху) и k_z = π (снизу). Рисунок взят из [20]. (b) Расчет зонной структуры $EuRbFe_4As_4$ с магнитным переходом ниже T_c. Цветом отмечены зоны, образованные орбиталями рубидия (слева) и европия (справа). Рисунок взят из [13].

Возможность сосуществования магнетизма и сверхпроводимости в пниктидах Eu-1144, по-видимому, объясняется тем, что зоны, образованные орбиталями европия, расположены глубоко в валентной зоне (линии оранжевого цвета на рис. 4 (b)); в то же время, на уровень Ферми выходят зоны, образованные d-орбиталями железа (именно в них осуществляется проводимость и сверхпроводимость). С другой стороны, авторы [24] обнаружили признаки взаимодействия СП конденсата и магнетизма в соединении $EuRbFe_4As_4$ при низких температурах.

4. Некоторые аспекты теоретического описания сверхпроводящего состояния ферропниктидов семейства 1144

Принимая во внимание достаточно слабое электрон-фононное взаимодействие в железосодержащих сверхпроводниках [25], которое не может описать их высокие T_c, а также наблюдение неполного изотопического эффекта [26], для описания структуры СП параметра порядка были предложены две основные модели.

Спин-флуктуационный подход [27] описывает образование куперовских пар посредством нестинга между участками поверхности Ферми (другими словами, их конгруэнтности), образованных одинаковым типом орбиталей (так называемое «внутриорбитальное» взаимодействие). В рамках этой модели ниже T_c возможно получение знакопеременного СП параметра порядка $s^{\pm}$-типа [27–31] (формально отрицательная СП щель $\Delta < 0$ для одного из конденсатов куперовских пар означает сдвиг волновой функции этого конденсата на π по сравнению со вторым конденсатом) или комбинированного $s+is$-типа [32] (с произвольным сдвигом фазы между двумя СП конденсатами, отличным от π, и нарушенной симметрией обращения времени). Спиновый резонанс (резкий пик мнимой части динамической спиновой восприимчивости ниже T_c) на векторе нестинга $Q = (\pi, \pi)$ широко наблюдался в СП состоянии в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в железосодержащих сверхпроводниках различных семейств (в качестве обзора см. [30, 33, 34]).

С другой стороны, взаимодействие посредством нематических флуктуаций [35] или орбитальных флуктуаций (т.н. «межорбитальное» взаимодействие), усиленных фононами [36–38], сильная внутризонная электрон-фононная связь [39], а также учет резонанса Фано-Фешбаха вблизи перехода Лифшица или рассмотрение перехода конденсации Бардина-Купера-Шриффера в режим бозе-эйнштейновской конденсации (БКШ-БЭК переход) [40] приводят к так называемой s^{++}-симметрии СП параметра порядка без смены знака (т.е. волновые функции всех СП конденсатов находятся в фазе). Спиновые флуктуации при этом могут рассматриваться как дополнительный механизм, приводящий к сильно анизотропии СП параметра порядка, вплоть до появления точек нулей в импульсном пространстве или даже смены знака [35, 37, 39].

Хотя СП щелевая структура была рассчитана в рамках двух вышеуказанных подходов для железосодержащих сверхпроводников различных семейств, подобные расчеты для пниктидов семейства 1144 на сегодня отсутствуют в литературе. Исследование энергетических параметров СП подсистемы пниктидов семейства 1144 фазочувствительными методами пока также не проведены, поэтому вопрос о типе симметрии СП щелей и реализации s^{++} или $s^{\pm}$-механизма сверхпроводимости остается открытым.

В работе [22] в $CaKFe_4As_4$ показан почти идеальный нестинг поверхностей Ферми вдоль Г-М-направления, а в [15] в $EuRbFe_4As_4$ наблюдался спиновый резонанс с энергией $\varepsilon_0 \approx 5.7k_BT_c$ на векторе нестинга Q. Таким образом, с одной стороны, спиновый резонанс и нестинг поверхностей Ферми указывают на важность спиновых флуктуаций в процессе образовании куперовских пар (реализация $s^{\pm}$-механизма сверхпроводимости), т.е. сдвиг фазы СП параметров порядка на π [27].

С другой стороны, в недавней работе [41] в $CaKFe_4As_4$ утверждается отсутствие наблюдения ВСП-состояния и обнаружение некоего бозонного резонанса с энергией около 0.02 мэВ при $T \ll T_c$, который авторы интерпретируют как сильно смягченную леггеттовскую моду. Напомним, что леггеттовские плазмоны [42], впервые наблюдаемые экспериментально в диборидах магния [43–45], связаны с малыми флуктуациями разности фаз СП параметров порядка вблизи нуля в многощелевом сверхпроводнике, являются аналогом джозефсоновского спаривания параметров СП порядка (но не в реальном, а в k-пространстве) и обладают конечной частотой не менее $\omega_{L0}(k) \sim \sqrt{(\Delta_L \cdot \Delta_S)}$ для любых волновых векторов k при $T = 0$ [42]. Следовательно, вообще говоря, их наблюдение кажется невозможным в $s^{\pm}$-сверхпроводнике (с двумя СП параметрами порядка). Поэтому авторы работы [41], ссылаясь на теоретические расчеты (см. ссылки 11–14 в работе [41]), заявляют о возможном нарушении симметрии обращения времени в $CaKFe_4As_4$, которое может реализоваться при одновременном существовании трех и более СП параметров порядка с фиксированным сдвигом фаз (т.н. $s+is$ симметрии). Несмотря на кажущуюся экзотичность, такое распределение сдвига фаз параметров порядка существенно уменьшает внутреннюю энергию СП конденсатов по сравнению с «примитивным» случаем нахождения двух конденсатов в противофазе для $s^{\pm}$-сценария. По теоретическим оценкам в сверхпроводнике с $s+is$ симметрией леггеттовская частота ω_{L0} может смягчаться вплоть до нуля.

5. Исследование структуры сверхпроводящего параметра порядка

Данные литературы о структуре СП параметра порядка в 1144-пниктидах на сегодня немногочисленны и разрозненны. Нет единого мнения ни о количестве, ни о величинах СП щелей. Одной из возможных причин такой неопределенности может быть большое количество зон, пересекающих уровень Ферми. Так, например, теоретические расчеты [20] предсказывают для $CaKFe_4As_4$ различную энергия связи куперовских пар на всех листах поверхности Ферми, т.е. формально 10-щелевую сверхпроводимость.

Отметим, что применительно к пниктидам семейства 1144, имеющим наборы зон с близкими значениями импульса (см. рис. 4(a)), наиболее вероятным кажется образование единых, «эффективных» СП конденсатов на некоторых листах поверхности Ферми. Принимая во внимание вышеописанные трудности, для корректного описания СП свойств подобных многозонных соединений становится очевидна необходимость проведения экспериментов взаимодополняющими прямыми методами, способными разрешить СП параметры порядка с близкими значениями.

Среди немагнитных ферропниктидов семейства 1144 наиболее интенсивно изучались кристаллы $CaKFe_4As_4$ вследствие относительно простого роста кристаллов и их устойчивости на открытом воздухе.

В экспериментах методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [46] на dI(V)/dV-спектрах полученных NIS-контактов (N — нормальный металл, I — изолятор, S — сверхпроводник) в кристаллах $CaKFe_4As_4$ наблюдались резкие максимумы при смещениях $eV \approx 14$ мэВ (соответствующее характеристическое отношение ≈ 9), интерпретированные авторами как проявление особенности ван Хова вблизи уровня Ферми, а также [46, 47] слабо выраженные размытые особенности при смещениях $eV \approx 3$–4 и 6–7 мэВ, которые могут являться щелевыми особенностями от двух СП параметров порядка. К сожалению, из-за значительного влияния параметра размытия Γ в полученных контактах надежная оценка величин СП щелей, несмотря на заявления авторов, невозможна. В работах [47, 48] также было отмечено появление пика динамической проводимости при нулевом смещении в коре вихря Абрикосова; в качестве одного из возможных объяснений этого в настоящее время активно обсуждается существование топологических майорановских состояний (см., например, обзор [49]).

Оптические измерения [49] показали присутствие выраженных особенностей коэффициента отражения ниже T_c, соответствующих открытию СП щели с характеристическим отношением теории БКШ $2\Delta(0)/k_BT_c \approx 5.9$ (что близко к данным фемтосекундной спектроскопии [41]). Во внещелевой области в [50] наблюдались особенности, соответствующие энергетическому параметру ε_x с характеристическим отношением $\varepsilon_x(0)/k_BT_c \approx 9$. Авторы отнесли эти особенности к открытию второй, большей СП щели с $2\Delta(0)/k_BT_c \approx 9$. С другой стороны, это отношение близко к значению, полученному в [46] для характерной энергии внещелевой структуры. Поскольку энергетические параметры со столь высокими значениями характеристического отношения не наблюдались в других работах, вопрос существования внещелевой тонкой структуры и наличия СП параметра порядка большой амплитуды с $2\Delta(0)/k_BT_c > 6$ в пниктидах семейства 1144 остается на данный момент открытым.

Авторы статьи [41] спекулируют на леггеттовской природе наблюдаемого ими низкочастотного резонанса и оценивают значение большой СП щели $\Delta_L(0) = 9$–11 мэВ в $CaKFe_4As_4$, что близко к результатам работ [46, 50].

Температурная зависимость плотности СП конденсата $\rho_S(T) \sim \lambda^{-2}(T)$ (где λ — лондоновская глубина проникновения) по данным работы [51] (кружки на рис. 4(c)) имеет выраженную особенность — прогиб при $T \approx 10$ К — и может быть интерпретирована как вызванная вкладом «слабого» СП конденсата с малой щелью в полную $\rho_S(T)$. Экспериментальная зависимость $\lambda^{-2}(T)$ (рис. 5(c)) может быть описана в рамках двухзонного приближения для случая двух изотропных СП щелей с характеристическими отношениями $2\Delta_L(0)/k_BT_c \approx 5.9$ (что отлично согласуется с данными [46, 50]) и $2\Delta_S(0)/k_BT_c \approx 1.7$.

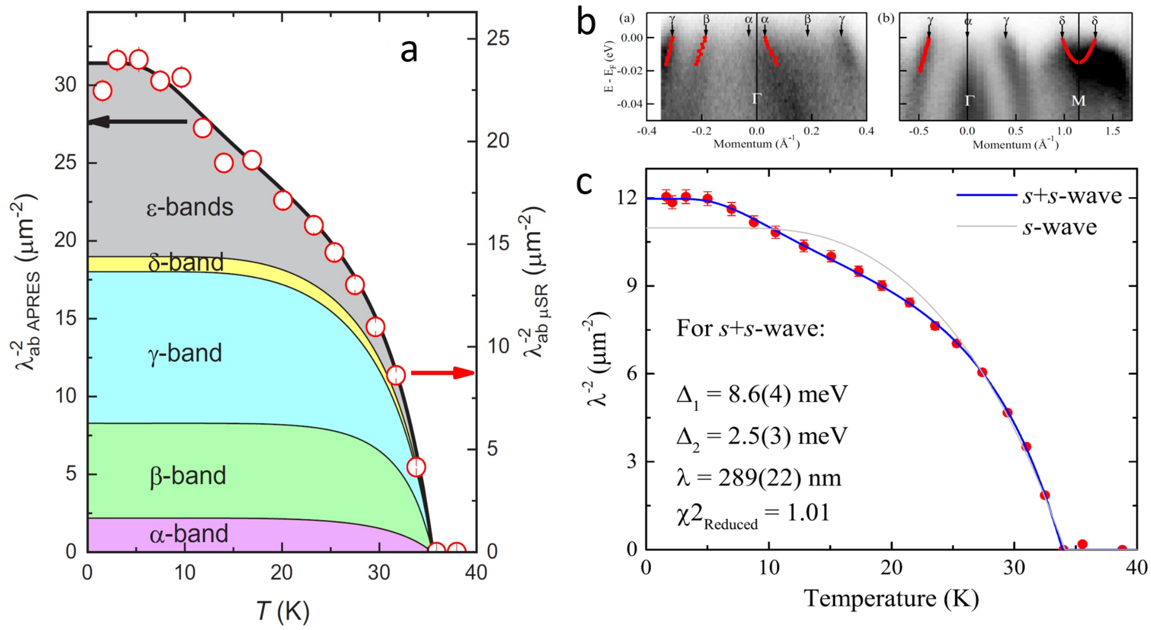

Рис. 5. (a) Температурная зависимость обратного квадрата лондоновской глубины проникновения $\lambda_{ab}^{-2}(T)$ по данным ФЭСУР (левая ось) и мюонной спектроскопии (правая ось) в монокристаллах $CaKFe_4As_4$ (кружки). Парциальные вклады зон обозначены цветными областями. (b) Фрагменты дисперсионных кривых вблизи Г и M-точек, полученные с помощью ФЭСУР. Обозначения зон соответствуют таковым на панели (a). Рисунки взяты из [54]. (c) Зависимость $\lambda^{-2}(T)$ по данным мюонной спектроскопии (кружки) и ее аппроксимация однозонной (линия серого цвета) и двухзонной моделью (линия синего цвета). Рисунок взят из [51].

В работе [52] были проведены измерения лондоновской глубины проникновения и СТС-исследования. Полученная зависимость $\rho_S(T)$ оказалась схожа с данными [51], однако аппроксимация в рамках двухзонной модели в пределе слабой связи [53] показала наличие двух изотропных СП щелей: большой щели с характеристическим отношением 3.7 (близким к пределу слабой связи 3.5) и малой щели с $2\Delta_S(0)/k_BT_c \approx 1.3$. Спектры туннельных NIS-контактов, измеренные в работе [52] с помощью СТС, сильно асимметричны и даже при $T = 0.8$ К $<< T_c$ демонстрируют сильно подавленные и размытые туннельные максимумы, что не позволяет наблюдать положение щелевых особенностей (т.н. край щели). Авторам не удалось аппроксимировать экспериментальные dI(V)/dV-спектры, даже введя для расчета 100%-й разброс большой щели в реальном пространстве (т.е. вариацию величин $\Delta_L(0)$ от 0 до 10 мэВ в пределах контактной области размером порядка нескольких нм)! Даже с подобным допущением теоретические кривые на рис. 3 в [52] плохо соответствуют экспериментальным точкам. Таким образом, заявления, сделанные авторами работы [52] о согласии данных, полученных двумя методами, и выводы о реализации $s^{\pm}$-параметра порядка без точек нулей кажутся невероятно оптимистичными. Похожие dI(V)/dV-спектры были получены в работе [48], для модельного описания которых авторам пришлось также вводить колоссальный разброс величин большой СП щели от 0 до 11 мэВ и малой щели от 0 до 5 мэВ в реальном пространстве. На наш взгляд, значительно интереснее было бы сделать вывод о возможных причинах такого разброса: связано ли это (как обычно) с деградацией и низким качеством поверхности СП образцов, или же это явление воспроизводимо и является неминуемым отражением сосуществования СП конденсатов в рамках, к примеру, s+is симметрии?

В работе [54] температурная зависимость плотности СП конденсата в $CaKFe_4As_4$ была определена с помощью мюонной спектроскопии. Для аппроксимации полученной зависимости $\lambda^{-2}(T)$, показанной на рис. 4 (а) кружками, авторы взяли величины четырех СП параметров порядка, оцененных с помощью ФЭСУР [22]. Тем не менее, оказалось, что использованные параметры не позволяют описать заметный «прогиб» зависимости $\lambda^{-2}(T)$ при $T \approx 10–15$ К, аналогичный наблюдаемому в [51, 52]: для наилучшего согласия теории и эксперимента авторам пришлось ввести в рассмотрение еще одну зону (ε-зона на рис. 4 (a)), ненаблюдаемую в ФЭСУР-эксперименте (рис. 4 (b)), в которой ниже T_c реализуется пятый СП параметр порядка с наименьшей амплитудой [54]. Такой подход нам кажется вынужденным и сталкивается с проблемами описания многозонных СП систем, указанными выше, классическими моделями. К сожалению, даже лидирующие методики исследования СП состояния железосодержащих СП (мюонная спектроскопия и ФЭСУР) столкнулись при изучении семейства 1144 с серьезными проблемами.

Прямые измерения амплитуд СП параметров порядка в $CaKFe_4As_4$ были проведены в работе [55] с помощью спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений (ЭНМАО). При $T \ll T_c$ показано существование предположительно анизотропной в *k*-пространстве большой СП щели с характеристическим отношением $2\Delta_L(0)/k_BT_c \approx 3.9–5.6$ (диапазон значений соответствует степени предположительной анизотропии) и малой СП щели с $2\Delta_S(0)/k_BT_c \approx 1.3$.

Данные о СП свойствах пниктидов 1144, обладающих магнитным упорядочением ниже T_c, на сегодня еще более малочисленны и имеются, в основном, для $EuRbFe_4As_4$.

Измерения теплоемкости монокристаллов $EuRbFe_4As_4$ были проведены в работах [4, 24]; оцененная величина скачка электронной теплоемкости $\Delta C_{el}(T)/T$ при T_c заметно превосходила классическое значение 1.43 для БКШ-предела слабой связи в однощелевом сверхпроводнике. Величины СП параметров порядка, к сожалению, не были оценены на основе полученных авторами данных.

В $EuRbFe_4As_4$ с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии и измерений лондоновской глубины проникновения [16] была разрешена СП щель с характеристическим отношением $2\Delta(0)/k_BT_c \approx 3.2 < 3.5$, что говорит либо о наличии еще как минимум одного, большего параметра порядка, либо о сильной неоднородности использованных образцов и оценке некоей «интегральной» энергии СП порядка. Данные ФЭСУР [23, 56] показали близкие характеристические отношения 5.3–5.6 для большой СП щели, которая открывается в электронных зонах и на внутреннем дырочном цилиндре в Г-точке. В работе [23] заявлено существование еще двух СП параметров порядка на дырочных цилиндрах вокруг Г-точки с $2\Delta(0)/k_BT_c \approx 3.2$ (значение совпадает с полученным в оптических экспериментах [16]) и 1.6. Напротив, для малой СП щели в работе [56] было оценено $2\Delta_S(0)/k_BT_c \approx 2.5$, так что для амплитуды параметра порядка $\Delta_S(0)$ согласие достигнуто не было.

В СТС-экспериментах [19] наблюдаемая V-образность спектра туннельного NIS-контакта при малых смещениях в $EuRbFe_4As_4$ была интерпретирована (по аналогии с высокотемпературными купратами) как проявление параметра порядка, имеющего точки нулей по некоторым направлениям в *k*-пространстве. Однако, для приведенной в работе аппроксимации однощелевой моделью Дайнса (при величине характеристического отношения $2\Delta(0)/k_BT_c \approx 4.5$) была взята величина параметра размытия $\Gamma \equiv \hbar/\tau$ (где τ — характерное время неупругого рассеяния), в полтора раза (!) превышающая амплитуду $\Delta(0)$ уже при температуре $T = 1.5$ K $\ll T_c$. Колоссальное значение Γ, необходимое для описания экспериментальных данных, даже по признанию самих авторов ставит под сомнение сделанные выводы и оценки. Заметим, что наличие точек нулей в угловом распределении $\Delta(\theta)$, где θ — угол в *k*-пространстве, вообще говоря, является далеко не единственной возможностью получения туннельного спектра V-образной формы. Например, два самых простых объяснения этого явления в рамках теории Элиашберга — это сильная зависимость $\Delta(\omega)$ при малых частотах $\hbar\omega < 2\Delta(0)$, либо огромные значения характерной энергии неупругого рассеяния $\Gamma > \Delta(0)$, которые и наблюдаются в работе [19].

Величины, характеристические отношения и температурные зависимости СП щелей в соединении $EuCsFe_4As_4$ в литературе на данный момент определены только нашей группой [7, 57]. С помощью ЭНМАО-спектроскопии симметричных SNS-контактов в монокристаллах $EuCsFe_4As_4$ ниже T_c обнаружены три объемных СП параметра порядка Δ_L^{out}, Δ_L^{in} и Δ_S с характеристическими отношениями $2\Delta_i(0)/k_BT_c \approx 5.3$, 3.2 и 1.2, соответственно (рис. 6(a)).

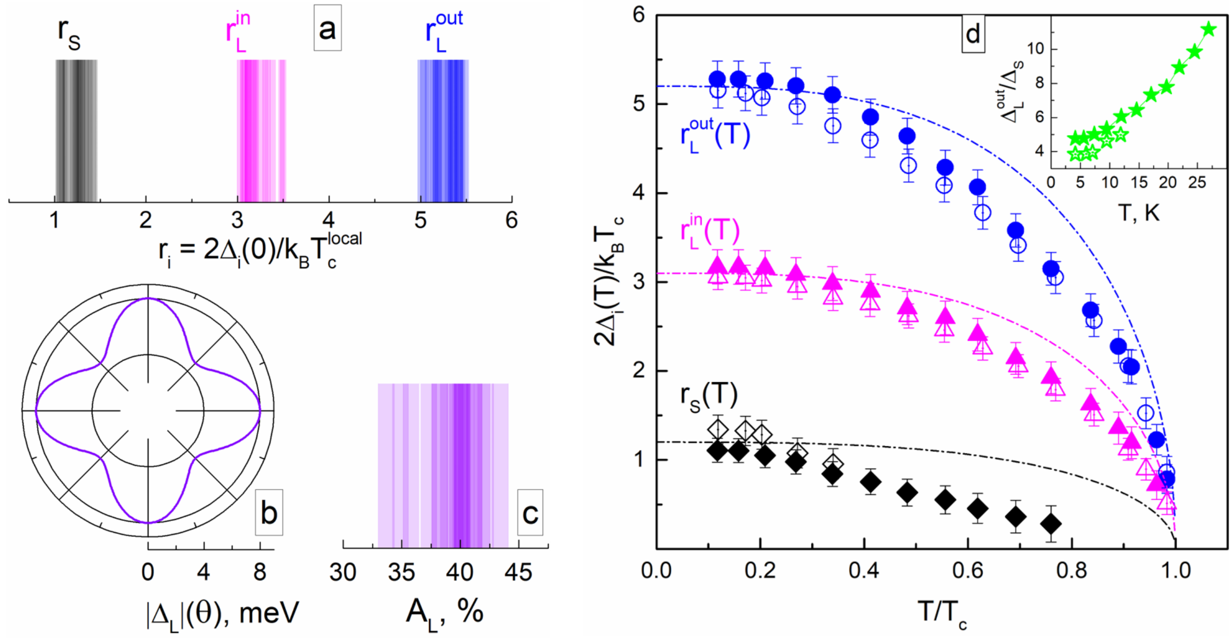

Рис. 6. Энергетические характеристики СП конденсатов монокристаллов $EuCsFe_4As_4$ по данным ЭНМАО-спектроскопии [7, 57]. (a) Цветовая гистограмма величин характеристических отношений $r_i \equiv 2\Delta_i(0)/k_BT_c$ трех СП параметров порядка Δ_L^{out}, Δ_L^{in} (предположительно, экстремумы единой, анизотропной большой СП щели) и Δ_S. Каждая величина r_i представлена в виде полупрозрачного столбика, область максимальной интенсивности цвета соответствует наиболее часто наблюдаемому в эксперименте значению r_i по горизонтали; вертикальная ось не имеет значения. (b) Скетч предполагаемого углового распределения $\Delta_L(\theta)$. (c) Цветовая гистограмма предположительной анизотропии большой СП щели $A_L \equiv 100\%\cdot[1 - \Delta_L^{in}/\Delta_L^{out}]$, оцененной по данным (a). (d) Нормированные температурные зависимости СП параметров порядка $r_i(T)$ от нормированной температуры T/T_c по данным исследования двух SNS-контактов (сплошные и открытые значки, соответственно). На вставке показано отношение Δ_L^{out}/Δ_S в зависимости от температуры по данным (d). Рисунки взяты из [57].

Величины, характеристические отношения и температурные зависимости СП щелей в соединении $EuCsFe_4As_4$ в литературе на данный момент определены только нашей группой [7, 57]. С помощью ЭНМАО-спектроскопии симметричных SNS-контактов в монокристаллах $EuCsFe_4As_4$ ниже T_c обнаружены три объемных СП параметра порядка Δ_L^{out}, Δ_L^{in} и Δ_S с характеристическими отношениями $2\Delta_i(0)/k_BT_c \approx 5.3$, 3.2 и 1.2, соответственно (рис. 6(a)).

Полученная величина $2\Delta_L^{out}(0)/k_BT_c$ отлично согласуется с данными ЭНМАО-спектроскопии немагнитного $CaKFe_4As_4$ [55], а также с результатами других спектроскопических методик для «ведущей» СП щели в $CaKFe_4As_4$ [46, 50] и $EuRbFe_4As_4$ с магнитным порядком ниже T_c [23, 56]. В то же время, значения $2\Delta_L^{in}(0)/k_BT_c$ и $2\Delta_i(0)/k_BT_c$ воспроизводят величины характеристических отношений для большей и меньшей СП щелей, соответственно, из работ [16, 23, 46, 47, 52]. Такая согласованность наводит на мысль о реализации трехщелевой сверхпроводимости в пниктидах семейства 1144: сосуществовании трех СП конденсатов с характеристическими отношениями 5–6, 3.0–3.5 и 1.0–1.6.

С другой стороны, напрямую измеренные температурные зависимости СП параметров порядка $\Delta_i(T)$ [57], приведенные на рис. 5 (d), показали схожесть поведения $\Delta_L^{out}(T)$ и $\Delta_L^{in}(T)$: отношение $(\Delta_L^{out}/\Delta_L^{in})(T)$ остается примерно постоянным вплоть до T_c, что с большой долей вероятности позволяет отнести эти СП параметры порядка к одному и тому же анизотропному конденсату с расширенной *s*-волновой симметрией спаривания без точек нулей и косвенно интерпретировать их как максимальную и минимальную энергию связи куперовских пар в обратном пространстве (скетч предполагаемого углового распределения $\Delta_L(\theta)$ на основе стандартного $\cos(4\theta)$-типа показан на рис. 6 (b)). Степень предположительной анизотропии большой СП щели можно оценить как $A_L \equiv 100\% \cdot [1 - \Delta_L^{in}/\Delta_L^{out}]$ (рис. 5 (с)).

Температурная эволюция $\Delta_L^{in,out}(T)$ на рис. 6 (d) близка к стандартному БКШ-образному типу, при этом более резкое убывание малой СП щели $\Delta_S(T)$ с температурой (соответствующее заметному росту отношения Δ_L/Δ_S с температурой, как показано на вставке к рис. 6 (d)) указывает на наличие слабого межзонного взаимодействия между СП конденсатами в *k*-пространстве.

Важно отметить, что в магнитных соединениях $EuCsFe_4As_4$ и $EuRbFe_4As_4$ [19, 23, 57] температурные зависимости энергии связи куперовских пар в различных зонах $\Delta_i(T)$ не имеют каких-либо особенностей при $T = T_m \approx 15$ K , что указывает [23] на отсутствие прямого взаимодействия между СП и магнитной подсистемами при $T < T_c$.

4.Заключение

Приведенный краткий обзор показывает, что благодаря взаимодействию СП и магнитной подсистемы и особенностей зонной структуры 1144-пниктиды могут демонстрировать новую физику, нехарактерную для остальных семейств железосодержащих сверхпроводников. Кажущаяся на первый взгляд несогласованность и противоречивость экспериментальных данных о щелевой структуре пниктидов 1144, полученных разными методами, может быть вызвана анизотропией СП свойств в импульсном пространстве. Набор статистики прямых воспроизводящихся экспериментальных данных и применение комплексных подходов позволит систематизировать свойства пниктидов семейства 1144 (в том числе сравнить свойства его представителей с наличием и отсутствием дальнего магнитного порядка ниже T_c), сделать выводы о характере их высокотемпературной сверхпроводимости и сопоставить их с железосодержащими пниктидами остальных семейств и другими известными высокотемпературными сверхпроводниками (например, купратами и диборидами магния).

Благодарности

Авторы выражают благодарность К.С. Первакову и В.А. Власенко за предоставленные материалы и полезные обсуждения.

Литература

[1] A. Iyo, et al., J. Am. Chem. Soc. **138**, 3410 (2016). DOI: 10.1021/jacs.5b12571
[2] K. Kawashima, et al., J. Phys.: Conf. Series **969**, 012027 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/969/1/012027
[3] W. Meier, et al., Phys. Rev. B **94**, 064501 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.064501
[4] M. P. Smylie, et al., Phys. Rev. B **98**, 104503 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.104503
[5] S.J. Singh, et al., Phys. Rev. Mat. **2**, 074802 (2018). DOI:1 0.1103/PhysRevMaterials.2.074802
[6] B.Q. Song, et al., Phys. Rev. B **97**, 094105 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.094105
[7] S.A. Kuzmichev, et al., JETP Lett. **116**, 723 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022602329
[8] A.Yu. Degtyarenko, et al., JETP Lett. **118**, 855 (2023). DOI: 10.1134/S002136402360338X
[9] S. Ishida, et al., npj Quantum Materials **4**, 27 (2019). DOI:10.1038/s41535-019-0165-0
[10] A.Yu. Degtyarenko, et al., Nanomaterials **12**, 3801 (2022). DOI:10.3390/nano12213801
[11] V. Vlasenko, et al., Supercond. Sci. Technol. **33**, 084009 (2020). DOI:10.1088/1361-6668/ab9aa5
[12] W.L. Zhang, et al., Phys. Rev. B **98**, 140501(R) (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.140501
[13] W.R. Meier, et al., npj Quantum Materials **3**, 5 (2018). DOI: 10.1038/s41535-017-0076-x
[14] L. Xiang, et al., Phys. Rev. B **97**, 174517 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.174517; ibid. **99**, 144509 (2019). DOI: 0.1103/PhysRevB.99.144509
[15] K. Iida, et al., Phys. Rev. B **100**, 014506 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.014506
[16] V.S. Stolyarov, et al., Phys. Rev. B **98**, 140506(R) (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.140506
[17] S. Holenstein, et al., arXiv:1911.04325 (2019).
[18] D.E. Jackson, et al., Phys. Rev. B **98**, 014518 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.014518
[19] V.S. Stolyarov, et al., J. Phys. Chem. Lett. **11**, 9393 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c02711

[20] F. Lochner, et al., Phys. Rev. B **96**, 094521 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.094521
[21] C. Xu, et al., Comm. Phys. **2**, 16 (2019). DOI: 10.1038/s42005-019-0112-1
[22] D. X. Mou, et al., Phys. Rev. Lett. **117**, 277001 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.277001
[23] T.K. Kim, et al., Phys. Rev. B **103**, 174517 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.174517
[24] Y. Liu, et al., Phys. Rev. B **93**, 214503 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.214503
[25] L. Boeri, et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 026403 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.026403
[26] R.H. Liu, et al., Nature **459**, 64 (2009). DOI: 10.1038/nature07981
[27] I. I. Mazin, et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.057003
[28] S. Maiti Set al., Phys. Rev. B **84**, 224505 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.224505
[29] M.M. Korshunov, Phys.-Uspekhi **57**, 813 (2014). DOI: 10.3367/ufne.0184.201408h.0882
[30] M.M. Korshunov, Itinerant spin fluctuations in iron-based superconductors, in Perturbation Theory: Advances in Research and Applications, ed. by Z. Pirogov, Nova Science Publishers Inc., N.Y. (2018), p. 61–138.
[31] Y. Wang, et al., Phys. Rev. B **88**, 174516 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174516
[32] P. Hirschfeld, C. R. Physique **17**, 197 (2016). DOI: 10.1016/j.crhy.2015.10.002
[33] M.M. Korshunov, et al., J. Magn. Magnetic Mater. **440**, 133 (2017). DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.12.082
[34] D.S. Inosov, C.R. Physique **17**, 60 (2016). DOI: 10.1016/j.crhy.2015.03.001
[35] T. Agatsuma and H. Yamase, Phys. Rev. B **94**, 214505 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.214505
[36] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.157001
[37] T. Saito, et al., Phys. Rev. B **88**, 045115 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.045115
[38] T. Saito, et al., Phys. Rev. B **92**, 134522 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.134522
[39] A.E. Karakozov, et al., Phys. Rev. B **99**, 054504 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.054504
[40] A. Bianconi, Nature Phys. **9**, 536 (2013). DOI: 10.1038/nphys2738
[41] S.Z. Zhao, et al., Phys. Rev. B **102**, 144519 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.144519
[42] A.J. Leggett, Prog. Theor. Phys. **36**, 901 (1966). DOI: 10.1143/PTP.36.901
[43] Ya.G. Ponomarev, et al., Solid State Comm. **129**, 85 (2004). DOI: 10.1016/j.ssc.2003.09.024
[44] Ya.G. Ponomarev, et al., JETP Lett. **85**, 46 (2007). DOI: 10.1134/S0021364007010092
[45] С.А. Кузьмичев, Т.Е. Кузьмичева, Сверхпр.: фунд. и прикл. иссл. **1**, 70 (2023).
[46] L. Cao, et al., Nano. Res. **14**, 3921 (2021). DOI:10.1007/s12274-021-3316-0
[47] W. Liu, et al., Nature Comm. **11**, 5688 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-19487-1
[48] A. Fente, et al., Phys. Rev. B **97**, 134501 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.134501
[49] H.-H. Sun, J.-F. Jia, npj Quantum Mater. **2**, 34 (2017). DOI:10.1038/s41535-017-0037-4
[50] R. Yang, et al., Phys. Rev. B **95**, 064506 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.064506
[51] P.K. Biswas, et al., Phys. Rev. B **95**, 140505(R) (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.140505
[52] K. Cho, et al., Phys. Rev. B **95**, 100502(R) (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.100502
[53] V.G. Kogan, et al., Phys. Rev. B **80**, 014507 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.014507
[54] R. Khasanov, et al., Phys. Rev. B **97**, 140503(R) (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.140503
[55] T.E. Kuzmicheva, S.A. Kuzmichev, A.S. Medvedev, JETP Lett. **119**, 780 (2024). DOI: 10.1134/S0021364024601313
[56] M. Hemmida, et al., Phys. Rev. B **103**, 195112 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.195112
[57] T. Kuzmicheva, et al., J. Supercond. Novel Magn. **37**, 379 (2024). DOI: 10.1007/s10948-023-06681-7

Current stage in the study of superconducting and electron subsystem of the 1144 family stoichiometric ferropnictides

T. E. Kuzmicheva[1*], S. A. Kuzmichev[1,2], A. Yu. Degtyarenko

1 Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Leninsky ave. 53, 119991 Moscow, Russia
2 Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russia
* e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru

Due to multiple-band structure, an interplay between superconducting and magnetic subsystems, the members of the 1144 iron-pnictide family show a number of unique properties not typical to other ferropnictide families. Nonetheless, a quick degradation in open air causes a lack of experimental probes of such extraordinary compounds. In the review, we briefly consider the crystal structure, doping and pressure phase diagram, band-structure features, as well as summarize the available experimental data on the gap structure of the 1144 family pnictides. We compare the properties of the 1144 materials with those of a sister 122 family compounds.

Keywords: high-temperature superconductors; pnictides; band structure; superconducting order parameter; phase diagram.

Татьяна Евгеньевна Кузьмичева — вк. с. н. с., к.ф.-м.н. Центра ВТСП и квантовых материалов Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Dr. Tatiana Kuzmicheva, senior researcher, Ginzburg Center for High-Temperature Superconductivity and Quantum Materials, Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences

Светослав Александрович Кузьмичев — вк. с. н. с., к.ф.-м.н. кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Dr. Svetoslav Kuzmichev, senior researcher, Low Temperature Physics and Superconductivity Department, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

Алёна Юрьевна Дегтяренко — вк. м.н.с. научный сотрудник, Центра ВТСП и квантовых материалов Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Alena Degtyarenko — research fellow, Ginzburg Center for High-Temperature Superconductivity and Quantum Materials, Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences