

Высокотемпературная сверхпроводимость в монослоях FeSe

М.В. Садовский

Обсуждаются основные эксперименты и теоретические представления, связанные с наблюдением высокотемпературной сверхпроводимости в интеркалированных соединениях FeSe и монослойных плёнках FeSe на подложках типа SrTiO₃. Подробно рассматриваются электронная структура таких систем, теоретические расчёты этой структуры и их соответствие результатам ARPES-экспериментов. Подчёркиваются качественное отличие структуры электронного спектра рассматриваемых систем от типичной картины такого спектра в хорошо изученных сверхпроводниках на основе FeAs и появляющиеся в связи с этим проблемы теоретического описания формирования такого спектра. Обсуждаются возможные механизмы куперовского спаривания в монослоях FeSe и возникающие здесь проблемы. Поскольку монослойные плёнки FeSe на SrTiO₃ представляют собой типичные "сэндвичи Гинзбурга", анализируются возможность повышения в них температуры сверхпроводящего перехода T_c за счёт различных вариантов "экситонного" механизма сверхпроводимости. Показано, что этот механизм в классическом варианте (предложенном в своё время для таких систем Аллендером, Брэем и Бардиным) не может объяснить наблюдаемые значения T_c , однако ситуация меняется, когда в качестве "экситонов" рассматриваются оптические фононы в SrTiO₃ (с энергией порядка 100 мэВ). Рассмотрены как простейшая модель увеличения T_c за счёт взаимодействия с такими фононами, так и более специфические, связанные с учётом доминирующей роли рассеяния вперёд, модели, которые позволяют объяснить увеличение T_c по сравнению с T_c в объёмном FeSe и интеркалированных системах на его основе. Обсуждаются проблемы, связанные с антиадиабатическим характером сверхпроводимости при таком механизме.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, халькогениды железа, электронный спектр, экситонный механизм, электрон-фононный механизм

PACS numbers: 74.20.-z, 74.20.Fg, 74.20.Mn, 74.20.Rp, 74.25.Jb, 74.62.-c, 74.70.-b

DOI: 10.3367/UFNr.2016.06.037825

Содержание

1. Введение (1035).
2. Основные системы и эксперименты (1036).
 - 2.1. Интеркалированные системы на основе FeSe.
 - 2.2. Сверхпроводимость в монослое FeSe на SrTiO₃.
3. Электронная структура систем на основе железа – селена (1038).
 - 3.1. Система $A_xFe_{2-y}Se_2$.
 - 3.2. Система $[Li_{1-x}Fe_xOH]FeSe$.
 - 3.3. Монослой FeSe.
4. Возможные механизмы повышения температуры сверхпроводящего перехода T_c в монослоях железо – селен (1043).

- 4.1. Корреляция T_c и плотности состояний.
- 4.2. Многозонная картина сверхпроводимости.
- 4.3. Модели увеличения T_c монослоя FeSe за счёт взаимодействия с элементарными возмущениями в подложке.
- 4.4. Экситонный механизм Аллендера – Брэя – Бардина.
- 4.5. Взаимодействие с оптическими фононами STO.
- 4.6. Куперовское спаривание в модели с доминирующим рассеянием вперёд.
- 4.7. Неадиабатическая сверхпроводимость и другие проблемы.

5. Заключение (1055).
- Список литературы (1056).

1. Введение

Появление нового класса сверхпроводников на основе пниктидов железа открыло новые перспективы исследования высокотемпературной сверхпроводимости. Несмотря на то, что по основным сверхпроводящим характеристикам оксидам меди (купратам), они, тем не менее, привлекли к себе большое внимание исследователей, поскольку природа сверхпроводимости и другие физические свойства в них существенно отличаются от таковых у купратов, сохраняя при этом и многие общие

М.В. Садовский. Институт электрофизики УрО РАН,
ул. Амундсена 106, 620016 Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: sadovski@jep.uran.ru
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской 18, 620290 Екатеринбург,
Российская Федерация

Статья поступила 14 апреля 2016 г.,
после доработки 8 июня 2016 г.

черты, что позволяет надеяться на более глубокое понимание проблемы высокотемпературной сверхпроводимости в целом. А проблема эта, во многом поставленная в повестку дня благодаря энтузиазму В.Л. Гинзбурга [1–4], остается в числе центральных проблем современной физики конденсированного состояния.

В настоящее время свойства сверхпроводников на основе пниктидов железа уже достаточно хорошо исследованы экспериментально, имеется и некоторая, почти общепринятая, теоретическая картина сверхпроводимости в них, основанная на представлениях об определяющей роли спаривательного взаимодействия за счёт обмена магнитными (антиферромагнитными) флуктуациями, приводящего в большинстве случаев к спариванию s^{\pm} -типа на разных листах поверхностей Ферми, возникающих в этих *многозонных* системах. Имеется достаточно много обзорных статей, в которых подробно излагается современная экспериментальная ситуация и основные теоретические представления, используемые при описании этих систем [5–10].

Последовавшее вскоре после открытия сверхпроводимости в пниктидах железа открытие сверхпроводимости в *халькогениде* железа FeSe если и привлекло внимание, то только в связи с чрезвычайной простотой этого соединения, поскольку его сверхпроводящие характеристики (в нормальных условиях) были достаточно скромными (температура сверхпроводящего перехода $T_c \sim 8$ К), а электронная структура была вполне аналогичной таковой у пниктидов железа. Тем не менее эта система также была достаточно детально исследована (см. обзор [11]).

Ситуация с халькогенидами железа принципиально изменилась с появлением *интеркалированных* систем на основе FeSe, в которых были получены значения $T_c \sim 30–40$ К и которые сразу обратили на себя внимание в связи с их необычной электронной структурой [12, 13]. В настоящее время известен целый ряд таких соединений, которые явно достаточно сильно отличаются по свойствам от традиционных пниктидов железа, и для этих соединений, очевидно, требуется разработка новых теоретических представлений о механизмах сверхпроводимости, поскольку к ним, скорее всего, неприменима традиционная для пниктидов картина s^{\pm} -спаривания.

Все эти вопросы особенно обострились после экспериментального наблюдения сверхпроводимости с $T_c \sim 80–100$ К в монослоях FeSe (эпитаксиальных плёнках), выращенных на подложке из SrTiO₃ (и ряда аналогичных соединений). В настоящее время можно уже говорить о "новом рубеже" в исследованиях высокотемпературной сверхпроводимости [14].

Этот небольшой обзор посвящён рассмотрению основных экспериментальных результатов по сверхпроводимости в интеркалированных монослоях FeSe и монослойных плёнках FeSe на подложках типа SrTiO₃, а также обсуждению ряда возникающих при их описании теоретических проблем, включая возможные механизмы, приводящие к существенному повышению T_c . Надо сказать, что здесь ещё остаётся больше вопросов, нежели ответов, но именно это и привлекает внимание исследователей к изучению рассматриваемых в обзоре систем. Эта область развивается чрезвычайно быстро, и мы не можем претендовать на исчерпывающий обзор всей посвящённой ей литературы. Изложение будет вестись на заведомо упрощённом общефизическом уровне в на-

дежде сделать его понятным и неспециалистам. Ссылки на многие важные работы можно найти в цитируемых ниже публикациях, многие работы нами не упомянуты просто по причине ограниченности объёма обзора. Тем не менее автор надеется, что обзор может представлять интерес для широкого круга читателей *УФН* в качестве введения в эту новую область исследований, особенно в связи со столетием со дня рождения великого физика — В.Л. Гинзбурга, идеи и взгляды которого на проблему высокотемпературной сверхпроводимости оказали столь сильное влияние на всех, кто занимается исследованиями в этой области.

2. Основные системы и эксперименты

2.1. Интеркалированные системы на основе FeSe

На рисунке 1а схематически показаны простейшие кристаллические структуры сверхпроводников на основе железа [5–11]. Общим в них является наличие плоскости (слоя) FeAs или FeSe, в котором ионы Fe образуют простую квадратную решётку, а ионы пниктидов (Pn — As) или халькогенидов (Ch — Se) расположены в центрах этих квадратов выше и ниже плоскости Fe в шахматном порядке. На рисунке 1б структура слоя FeAs (FeSe) показана более детально. Именно электронные состояния ионов Fe в плоскости FePn(Ch) играют определяющую роль в формировании электронных свойств рассматриваемых систем, в том числе и сверхпроводимости. В этом смысле слои FeAs или FeSe вполне аналогичны плоскостям CuO₂ в купратах (оксидах меди), а рассматриваемые системы можно считать в первом приближе-

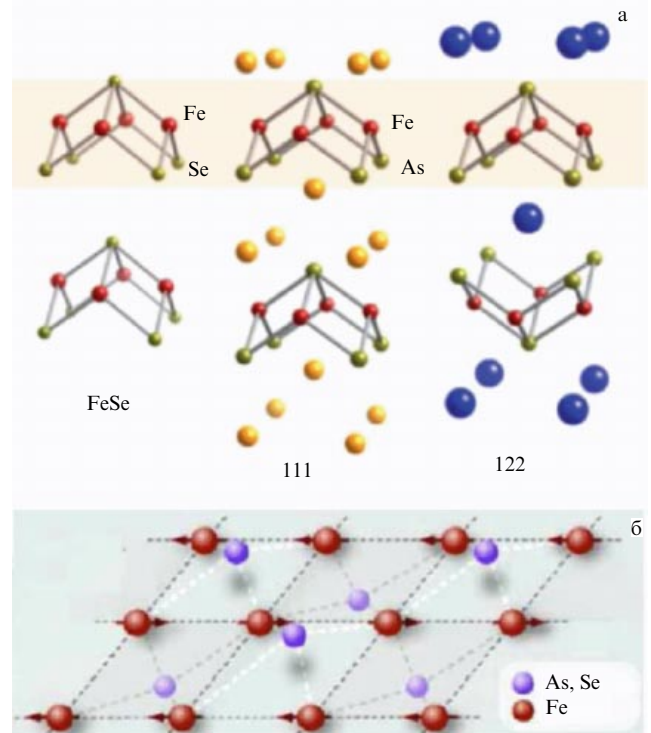


Рис. 1. (В цвете онлайн.) (а) Кристаллическая структура простейших сверхпроводников на основе железа. (б) Структура высокопроводящей плоскости (слоя) ионов железа и пниктида (халькогенида). Стрелками показаны направления спинов при типичном упорядочении в антиферромагнитной фазе.

нии квазидвумерными, хотя анизотропия электронных свойств в большинстве из них не так уж и велика. В дальнейшем мы часто будем ограничиваться таким упрощённым рассмотрением и говорить о физике плоскостей (монослоёв) FeSe.

На рисунке 1б стрелками показаны направления спинов Fe в антиферромагнитной структуре, типично реализующейся в стехиометрическом составе всех рассматриваемых систем на основе FeAs [5–10], которые являются (в основном состоянии) антиферромагнитными металлами. Антиферромагнитное упорядочение в них разрушается при электронном или дырочном легировании, когда и возникает сверхпроводящая фаза. В этом смысле фазовые диаграммы рассматриваемых систем также вполне аналогичны фазовым диаграммам купратов [5–10]. В настоящее время эти фазовые диаграммы изучены достаточно хорошо. В системах на основе FeSe, которые будут рассматриваться ниже, характер магнитного упорядочения изучен гораздо хуже. Поэтому, а также ввиду ограниченности объёма обзора мы практически не будем рассматривать магнитные свойства систем на основе FeSe.

Заметим, что все структуры на основе FeAs, показанные на рис. 1а, представляют собой ионно-ковалентные кристаллы. Химическая формула, скажем, для типичной системы 122 может быть выписана, например, как $Ba^{+2}(Fe^{+2})_2(As^{-3})_2$. Заряженные слои FeAs удерживаются кулоновскими силами со стороны окружающих их ионов. В объёмном соединении FeSe электронейтральные слои FeSe удерживаются гораздо более слабыми вандер-ваальсовыми взаимодействиями, что делает эту систему удобной для интеркаляции различными атомами и молекулами, которые могут достаточно легко внедряться между слоями FeSe. Химия процессов интеркаляции сверхпроводников на основе халькогенидов железа подробно рассматривается в недавнем обзоре [15].

Как уже отмечалось, сверхпроводимость в объёмной системе FeSe, обнаруженная вскоре после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в ферропниктидах, была довольно детально изучена [11], но поначалу она не вызывала особенно большого интереса ввиду её большого сходства со сверхпроводимостью в ферропниктидах и достаточно низких сверхпроводящих характеристик. Ситуация резко изменилась после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в интеркалированных соединениях на основе FeSe, и особенно после достижения рекордно высоких для сверхпроводников на основе железа значений T_c в монослойных плёнках FeSe на SrTiO₃.

Первыми системами такого рода стали соединения типа $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs$), в которых были достигнуты значения $T_c \sim 30$ К [16, 17]. Считается, что сверхпроводимость в них реализуется в структуре типа 122, показанной на рис. 2а, однако реальные образцы, изученные до сих пор, всегда были многофазными, состоящими из смеси мезоскопических сверхпроводящих и диэлектрических (антиферромагнитных) структур типа $K_2Fe_4Se_5$, что, естественно, сильно усложняет общую картину. Дальнейшее существенное повышение T_c до значений порядка 45 К было достигнуто при интеркаливании слоёв FeSe достаточно крупными молекулами в соединениях типа $Li_x(C_2H_8N_2)Fe_{2-y}Se_2$ [18] и $Li_x(NH_2)_y(NH_3)_{1-y}Fe_2Se_2$ [19]. Возрастание T_c в этих системах можно предположительно связать с увеличе-

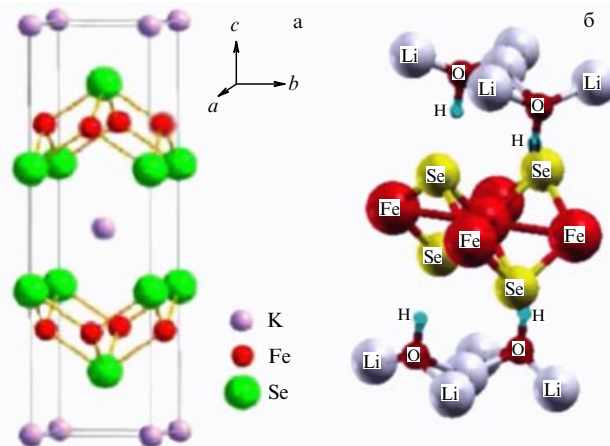


Рис. 2. (В цвете онлайн.) (а) Идеальная ($x = 1$) кристаллическая структура (типа 122) соединения $K_xFe_2Se_2$. (б) Идеальная ($x = 0$) кристаллическая структура соединения $[Li_{1-x}Fe_xOH]FeSe$.

нием расстояния между слоями FeSe от $5,5 \text{ \AA}$ в объёмном FeSe до $\sim 7 \text{ \AA}$ в $A_xFe_{2-y}Se_2$ и до $8\text{--}11 \text{ \AA}$ в системах, интеркалированных крупными молекулами, т.е. с усилением двумерного характера таких систем.

В самое последнее время начались активные исследования системы $[Li_{1-x}Fe_xOH]FeSe$, для которой достигаются значения $T_c \sim 43$ К [20, 21] и удаётся получать достаточно хорошие однофазные образцы и монокристаллы. Кристаллическая структура этой системы показана на рис. 2б.

Интересная дискуссия разгорелась вокруг природы возможного магнитного упорядочения на ионах Fe, замещающих Li в интеркалирующих слоях LiOH. В работе [20] утверждалось, что это упорядочение соответствует скошенному антиферромагнетику. В работе [21] исходя из магнитных измерений был сделан неожиданный вывод о ферромагнитном характере этого упорядочения с температурой Кюри $T_C \sim 10$ К, т.е. существенно меньшей температуры сверхпроводящего перехода. Этот вывод был косвенно подтверждён в работе [22] посредством наблюдения рассеяния нейтронов на решётке абрикосовских вихрей, предположительно наведённой в слоях FeSe ферромагнитным упорядочением спинов Fe в слоях $Li_{1-x}Fe_xOH$. В то же время в работе [23] утверждалось, что из мёсбауэровских измерений следует отсутствие в этой системе какого-либо магнитного упорядочения на ионах Fe.

2.2. Сверхпроводимость в монослое FeSe на SrTiO₃

Существенный прорыв в изучении сверхпроводников на основе железа связан, как отмечалось выше, с наблюдением рекордно высоких значений T_c в эпитаксиальных плёнках из одного монослоя FeSe на подложке из SrTiO₃ (STO) [24]. Такие плёнки были выращены в [24] и большинстве последующих работ на 001-плоскости STO. Структура этих плёнок показана на рис. 3, из которого, в частности, видно, что слой FeSe непосредственно примыкает к слою TiO₂ на поверхности STO. Заметим, что постоянная решётки в слое FeSe объёмных образцов равна $3,77 \text{ \AA}$, а в STO она существенно больше — $3,905 \text{ \AA}$, так что однослойные плёнки FeSe являются заметно растянутыми по сравнению с объёмным FeSe и находятся в напряжённом состоянии, которое

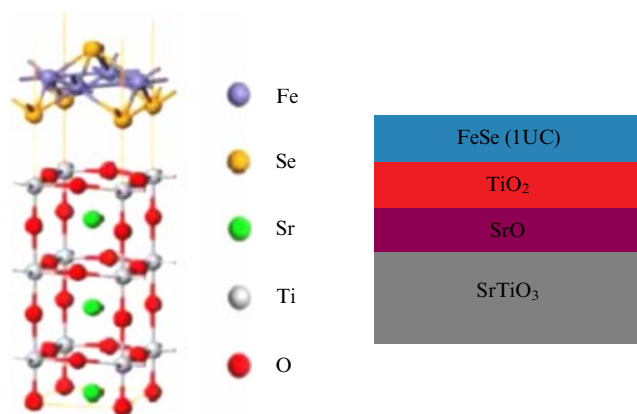


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Структура монослоя FeSe на подложке из SrTiO₃ (001). 1 UC (one unit cell) — монослой.

быстро исчезает по мере увеличения числа последующих слоёв. В туннельных измерениях [24] были получены рекордные значения энергетической щели, а в резистивных измерениях температура начала сверхпроводящего перехода существенно превысила 50 К.

Нужно заметить, что изучавшиеся плёнки крайне неустойчивы на воздухе, так что в большинстве работ резистивные переходы исследовались в основном на плёнках с покрытиями из аморфного Si или из нескольких слоёв FeTe, которые достаточно сильно снижали наблюдаемое значение T_c . Уникальные измерения на плёнках FeSe на STO, проведённые в работе [25] *in situ*, дали рекордные значения $T_c > 100$ К, что видно из данных, представленных на рис. 4. Пока эти результаты не подтверждены другими авторами, но из ARPES-измерений¹ температурного поведения сверхпроводящей щели в таких плёнках *in situ* в настоящее время уверенно получаются значения T_c в интервале 65–75 К.

В плёнках, состоящих из нескольких слоев FeSe, наблюдавшиеся значения T_c существенно ниже рекордных значений для однослойных плёнок [26]. Недавно были выращены однослойные плёнки FeSe на 110-плоскости STO [27], покрытые несколькими слоями FeTe. Резистивные измерения на них (включая измерения верхнего критического магнитного поля H_{c2}) дали значе-

¹ ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) — фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением.

ния $T_c \sim 30$ К. В то же время плёнки FeSe, выращенные на BaTiO₃ (BTO), легированном Nb (с ещё большими значениями постоянной решётки — около 3,99 Å), показали (в ARPES-измерениях) значения $T_c \sim 70$ К [28]. В недавней работе [29] сообщается о наблюдении рекордных для систем на основе FeSe значений сверхпроводящей щели (из туннельных измерений) для монослоёв FeSe на плоскости 001 TiO₂ (анатаза), выращенного на 001-плоскости SrTiO₃. При этом отмечается, что постоянные решётки анатаза очень близки к постоянным решётки объёмного FeSe, так что плёнка FeSe остаётся практически не растянутой.

Однослойные плёнки FeSe были выращены также на подложке из графена [30], но T_c в них не превысила значений порядка 8–10 К, характерных для объёмного FeSe, что подчёркивает важную роль подложек типа Sr(Ba)TiO₃, уникальные свойства которых могут быть определяющими в существенном увеличении T_c .

Мы ограничимся этим кратким обзором экспериментальной ситуации с наблюдением сверхпроводимости в монослоях FeSe, чтобы в дальнейшем уделить большее внимание обсуждению электронной структуры этих систем и возможных механизмов, объясняющих рекордно высокие (для сверхпроводников на основе железа) значения T_c . Более подробные сведения об экспериментах на этой системе можно найти в недавнем обзоре [31].

3. Электронная структура систем на основе железа – селена

Электронный спектр ферропниктидов в настоящее время хорошо изучен как с помощью теоретических расчётов на основе современной зонной теории, так и экспериментально. В последнем случае определяющую роль сыграли ARPES-эксперименты [5–10]. Как отмечено выше, практически все интересующие нас эффекты определяются электронными состояниями плоскости (слоя) FeAs, показанной на рис. 1б. При этом спектр носителей в окрестности уровня Ферми (шириной $\sim 0,5$ эВ, внутри которой заведомо разыгрываются все явления, связанные с формированием сверхпроводящего состояния) практически определяется только d-состояниями Fe. Гибридизация Fe- и As-состояний, согласно всем зонным расчётам, очень мала. Соответственно, на уровень Ферми выходит до пяти зон (две или три дырочные и две электронные), формируя типичный спектр полуметаллического типа. Картина зон Брилл-

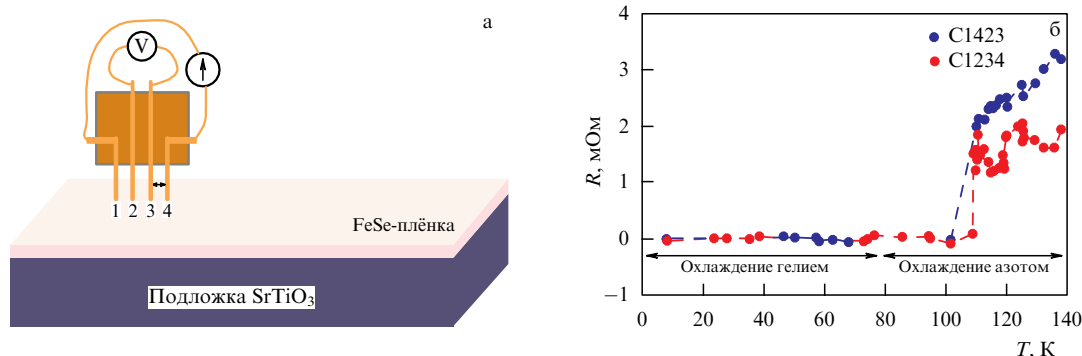


Рис. 4. (В цвете онлайн.) (а) Схема эксперимента по измерению сопротивления монослойной плёнки FeSe на подложке из SrTiO₃. (б) Температурная зависимость сопротивления, полученная на двух образцах [25].

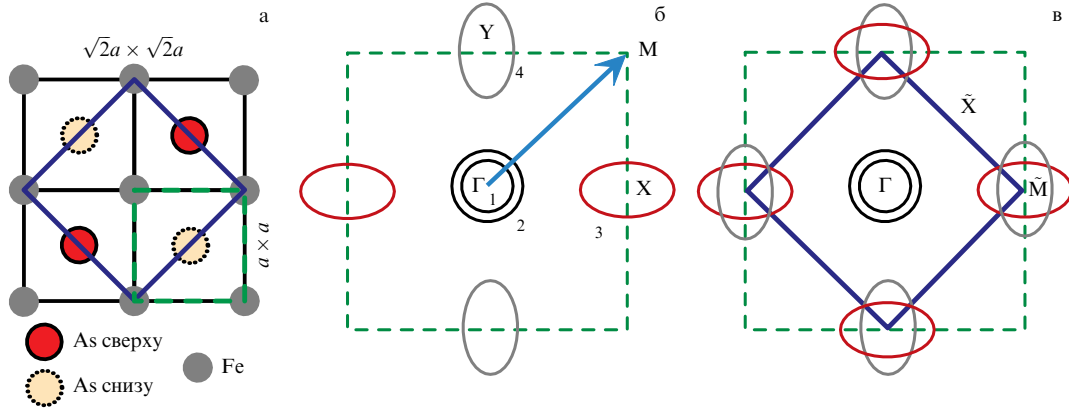


Рис. 5. (В цвете онлайн.) (а) Варианты выбора элементарной ячейки на плоскости FeAs(Se). (б) Зона Бриллюэна и поверхности Ферми для случая одного иона Fe в элементарной ячейке. (в) Свёрнутая зона Бриллюэна и поверхности Ферми для случая двух ионов Fe в элементарной ячейке.

люэна и поверхностей Ферми схематически показана на рис. 5, и она достаточно проста.

В первом приближении, считая, что ионы As и Fe находятся в одной и той же плоскости, мы имеем элементарную ячейку с одним ионом Fe и постоянной квадратной решётки a (рис. 5а). Соответствующая зона Бриллюэна показана на рис. 5б. Если же учесть, что ионы As расположены выше и ниже плоскости Fe, как это показано на рис. 1б, то элементарная ячейка содержит два иона Fe, а зона Бриллюэна уменьшается в два раза, как это показано на рис. 5в. Схематические изображения двумерных поверхностей Ферми для случая четырёх зон (двух дырочных в центре зоны и двух электронных на краях или в углах соответствующих зон) представлены на тех же рис. 5б, в.

В указанном достаточно узком интервале энергий вокруг уровня Ферми зоны можно считать параболическими, так что гамильтониан свободных носителей можно записать как [8]

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, i=z_1, z_2, \beta_1, \beta_2} \varepsilon_{\mathbf{k}}^i c_{i\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\mathbf{k}\sigma}, \quad (1)$$

где $c_{i\mathbf{k}\sigma}$ — оператор уничтожения электрона с импульсом \mathbf{k} , спином σ и зонным индексом i , а закон дисперсии дырочных зон α_i имеет вид

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha_{1,2}} = -\frac{k^2}{2m_{1,2}} + \mu, \quad (2)$$

тогда как закон дисперсии электронных зон β_i выражается (в системе координат зоны Бриллюэна (рис. 5б)) как

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\beta_1} &= \frac{(k_x - \pi/a)^2}{2m_x} + \frac{k_y^2}{2m_y} - \mu, \\ \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\beta_2} &= \frac{k_x^2}{2m_y} + \frac{(k_y - \pi/a)^2}{2m_x} - \mu. \end{aligned} \quad (3)$$

Можно предложить и несколько более сложные выражения для спектра в окрестности уровня Ферми, находящиеся в прямом соответствии с LDA-расчётами²

(см., например, [32]), но общая, достаточно простая, картина этой "стандартной модели" спектра ферропниктидов остаётся неизменной. Как показывают LDA + DMFT-расчёты³ [33, 34], учитывающие роль межэлектронных корреляций, эта роль в ферропниктидах, в отличие от таковой в купратах, является сравнительно несущественной и сводится к перенормировке, впрочем заметной, эффективных масс электронных и дырочных дисперсий, а также к общему "сжатию" (уменьшению ширины) зон.

Наличие электронных и дырочных поверхностей Ферми близкого размера, удовлетворяющих (приблизительно!) условию "нестинга", является существенно важным в теориях сверхпроводящего спаривания в ферропниктидах, основанных на определяющей роли антиферромагнитных спиновых флуктуаций [8]. Ниже мы увидим, что электронный спектр и вид поверхностей Ферми в халькогенидах Fe весьма существенно отличаются от таковых в изложенной качественной картине для ферропниктидов, что ставит новые (ещё далеко не решённые) проблемы объяснения микроскопического механизма сверхпроводимости в халькогенидах Fe.

3.1. Система $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$

LDA-расчёты электронного спектра системы $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Cs}$) были выполнены сразу же после её экспериментального открытия [35, 36]. Достаточно неожиданно этот спектр оказался качественно отличным от спектра объёмного FeSe и спектров всех известных систем на основе FeAs. На рисунке 6 проведено сравнение спектра BaFe_2As_2 (Ba122) [37], типичного для всех систем на основе FeAs, со спектром $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Cs}$), полученным в работе [35]. Видно существенное различие спектров в окрестности уровня Ферми.

На рисунке 7 показаны рассчитанные в работе [35] поверхности Ферми для двух типичных составов системы $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Cs}$). Видно, что они существенно отличаются от поверхностей Ферми систем на основе FeAs — в центре зоны Бриллюэна имеются лишь небольшие (электронные!) поверхности Ферми, тогда как электронные цилиндры в углах зоны Бриллюэна намного больше по размеру. Форма поверхностей Ферми,

² LDA (Local Density Approximation) — приближение локальной плотности.

³ DMFT (Dynamical Mean-Field Theory) — теория динамического среднего поля.

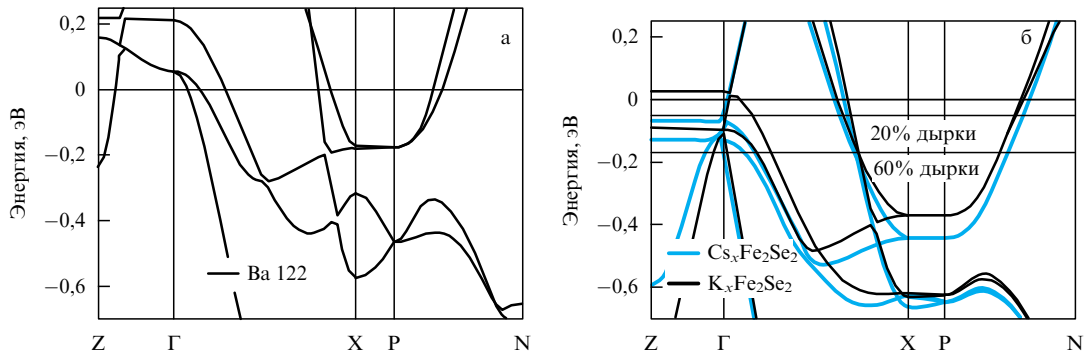


Рис. 6. (а) LDA-зоны Ba122 вблизи уровня Ферми ($E = 0$) [37]. (б) LDA-зоны $K_xFe_2Se_2$ (чёрные кривые) и $Cs_xFe_2Se_2$ (серые кривые). Тонкие горизонтальные прямые соответствуют положениям уровня Ферми для случаев 20%-ного и 60%-ного дырочного легирования [35].

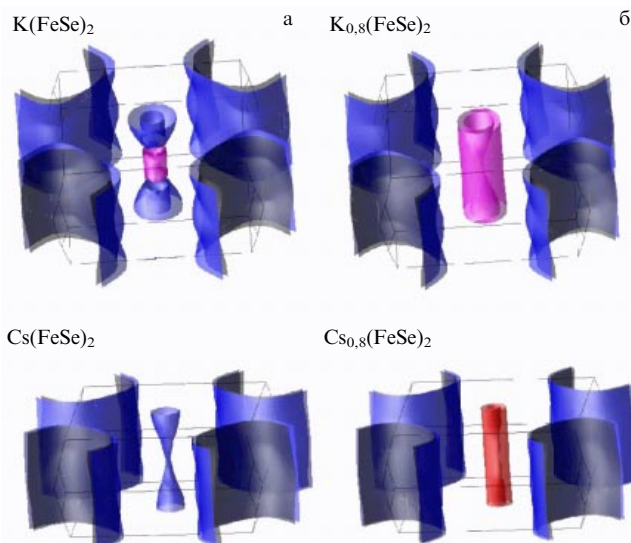


Рис. 7. Поверхности Ферми $A_xFe_2-ySe_2$ ($A = K, Cs$) для стехиометрического состава (а) и для случая 20%-ного дырочного легирования (б) [35].

типичная для объёмного FeSe и систем на основе FeAs, восстанавливается только при гораздо больших (недостижимых) уровнях дырочного легирования [38].

Такой вид поверхностей Ферми в системах $A_xFe_2-ySe_2$ был достаточно быстро подтверждён в ARPES-экспериментах. Например, на рис. 8 мы приводим ARPES-данные работы [38], которые находятся в очевидном качественном соответствии с данными LDA-расчётов [35, 36].

Видно, что в данной системе нельзя говорить о каких-либо свойствах приближённого нестинга электронных и дырочных поверхностей Ферми, а ведь именно эти свойства положены в основу большинства теоретических подходов к микроскопическому описанию систем на основе FeAs [8], в которых именно "нестинг" электронных и дырочных поверхностей Ферми приводил к картине развитых антиферромагнитных спиновых флуктуаций, рассматривавшихся в качестве основного механизма спаривательного взаимодействия.

LDA + DMFT-расчёты системы $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ для различных уровней легирования были выполнены в работах [39, 40]. При этом использовалась, наряду со стандартным LDA + DMFT-подходом, разработанная нами его модификация — LDA' + DMFT [41, 42], позволяющая, с нашей точки зрения, более последовательно решить проблему "двойного учёта" кулоновского взаимодействия в LDA + DMFT. Для DMFT-расчётов были выбраны величины кулоновского и обменного взаимо-

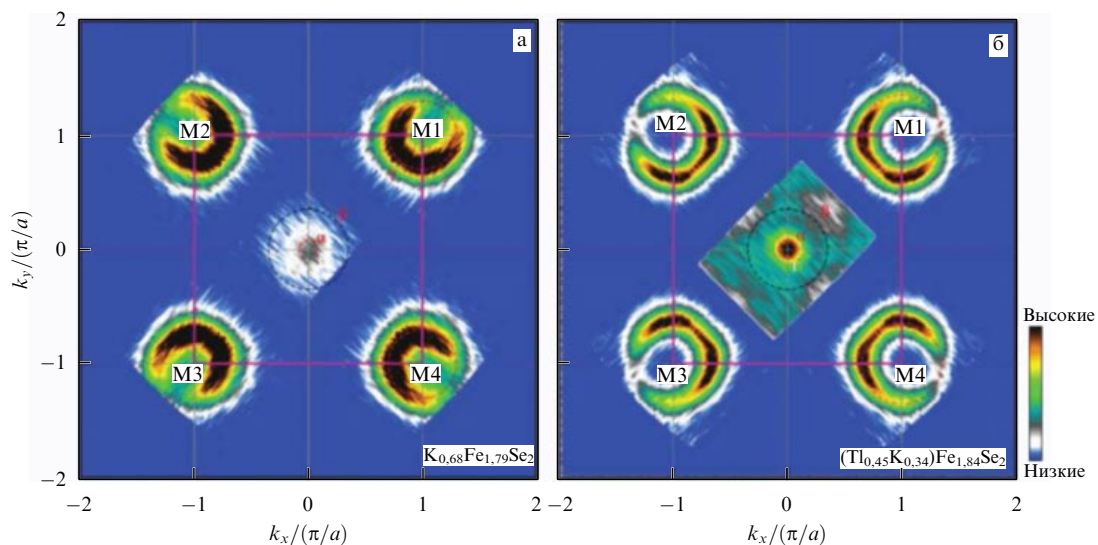


Рис. 8. (В цвете онлайн.) ARPES-поверхности Ферми (а) $K_{0,68}Fe_{1,79}Se_2$ ($T_c = 32$ К) и (б) $Tl_{0,45}K_{0,34}Fe_{1,84}Se_2$ ($T_c = 28$ К) [38].

действий электронов на Fe-3d-оболочке соответственно $U = 3,75$ эВ и $J = 0,56$ эВ. В качестве алгоритма решения задач об эффективной андерсоновской примеси в DMFT (impurity solver) использовался квантовый метод Монте-Карло (Quantum Monte Carlo — QMC). Результаты расчётов полезно сравнить с ARPES-данными, полученными в работах [43, 44].

Оказалось, что для $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ корреляционные эффекты играют довольно важную роль. Они приводят к заметному изменению LDA-энергетических дисперсий. В отличие от арсенидов железа, где квазиэлектронные зоны вблизи уровня Ферми остаются хорошо определёнными, в соединениях $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ в окрестности уровня Ферми наблюдается сильное подавление квазиэлектронных зон. Последнее отражает тот факт, что корреляционные эффекты в системе $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ более сильны, чем в арсенидах железа. Величина квазиэлектронной перенормировки (корреляционного сужения) зон на уровне Ферми определяется фактором 4–5, тогда как в арсенидах железа этот фактор равен 2–3 при тех же величинах параметров взаимодействия.

Результаты расчётов, в общем, находятся в качественном соответствии с ARPES-данными работ [43, 44], которые также демонстрируют более сильное затухание квазиэлектронных зон в непосредственной окрестности уровня Ферми и более сильную перенормировку эффективных масс по сравнению с таковыми в системах на основе FeAs. Вместе с тем в наших расчётах не просматривается формирования необычно "мелкой" (глубиной $\sim 0,05$ эВ) зоны электронного типа вблизи точки X в зоне Бриллюэна, наблюдающегося в ARPES-экспериментах.

3.2. Система $[Li_{1-x}Fe_xOH]FeSe$

В работе [45] выполнены LDA-расчёты стехиометрического соединения $LiOHFeSe$; соответствующие результаты для энергетических дисперсий показаны на рис. 9а. На первый взгляд, энергетический спектр этой системы вполне аналогичен спектрам большинства систем на основе FeAs и спектру объёмного FeSe. В частности, основной вклад в плотность состояний в достаточно широкой области энергий вокруг уровня Ферми определяется d-состояниями Fe, а поверхности Ферми имеют

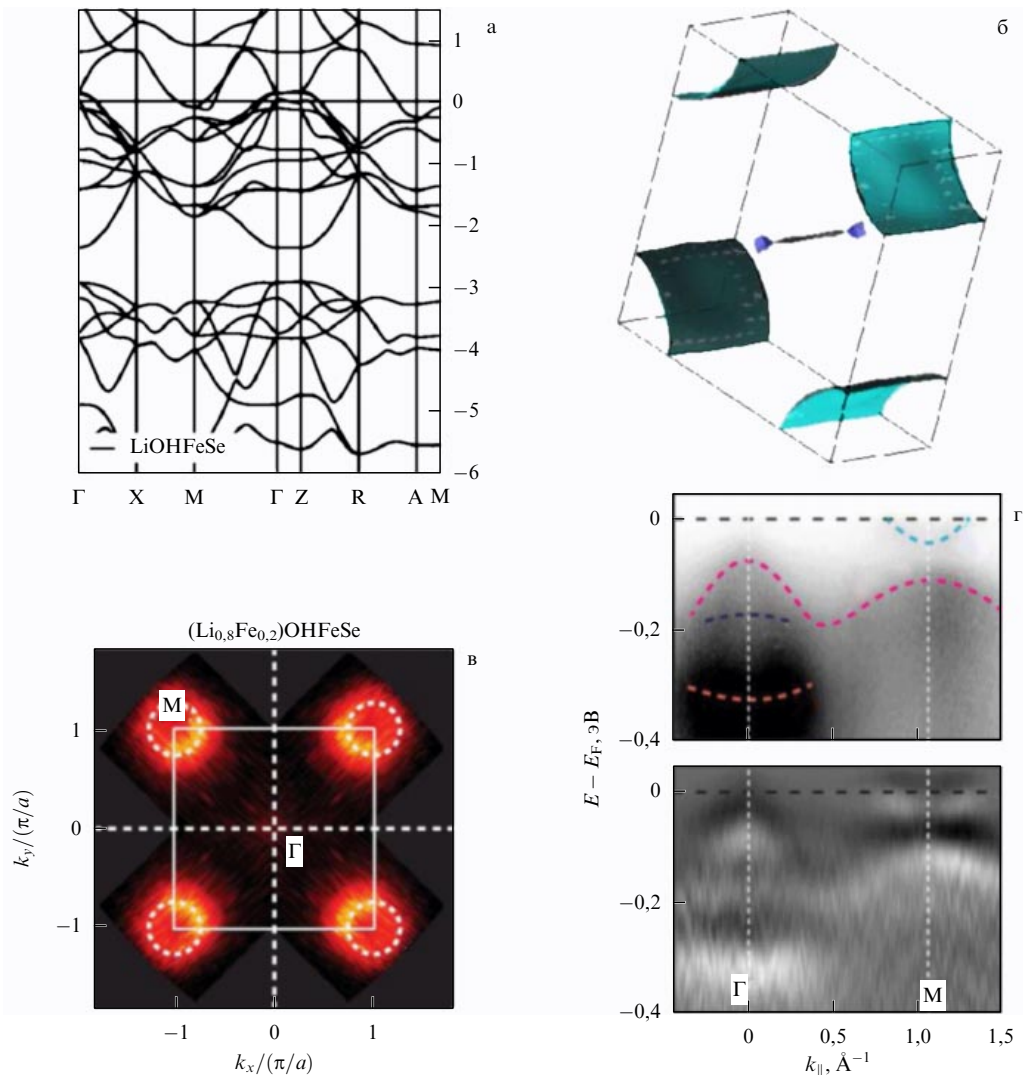


Рис. 9. (В цвете онлайн.) (а) LDA-зоны $LiOHFeSe$ (уровень Ферми $E = 0$) [45]. (б) Поверхность Ферми $LiOHFeSe$, соответствующая уровню электронного легирования 0,3 электрона на ячейку. (в) ARPES-поверхности Ферми в $[Li_{0.8}Fe_{0.2}OH]FeSe$ [46]. (г) ARPES-зоны вблизи уровня Ферми в $[Li_{0.8}Fe_{0.2}OH]FeSe$ [46]. Штриховые кривые на рис. г показывают положения максимумов спектральной плотности, определяющие электронные дисперсии.

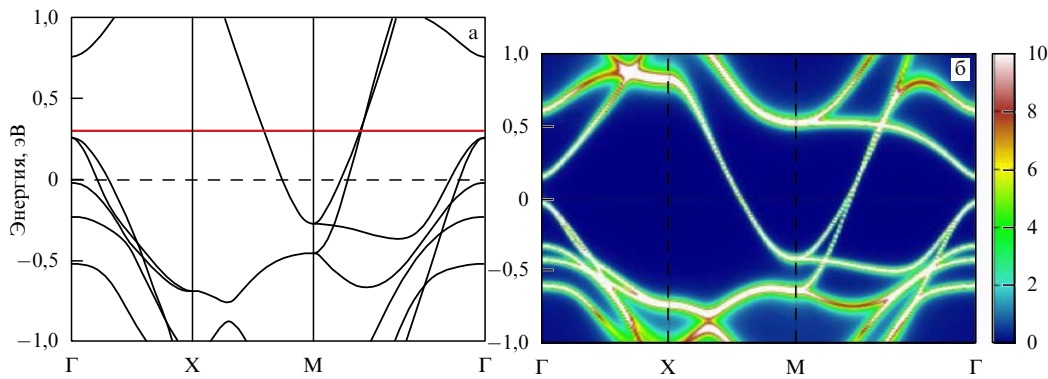


Рис. 10. (В цвете онлайн.) (а) LDA-зоны монослоя FeSe вблизи уровня Ферми ($E = 0$). Сплошная прямая показывает примерное положение уровня Ферми, соответствующее уровню электронного легирования, дающего поверхности Ферми, наблюдаемые в ARPES-экспериментах [47]. (б) LDA + DMFT-зоны монослоя FeSe вблизи сдвинутого электронным легированием уровня Ферми [47].

качественно тот же вид, что и в большинстве сверхпроводников на основе Fe. Однако это впечатление обманчиво — в реальном сверхпроводнике $[\text{Li}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{OH}]\text{FeSe}$ частичная замена атомов Li атомами Fe в интеркалирующих слоях LiOH приводит к заметному *электронному* легированию, так что уровень Ферми поднимается по энергии (по сравнению с таковым в стехиометрическом случае) на величину порядка $0,15 - 0,2$ эВ. Тогда, как это ясно из рис. 9а, дырочные зоны в окрестности точки Γ "уходят" под уровень Ферми, так что дырочные цилиндры поверхности Ферми исчезают. Общий вид поверхности Ферми, следующий из LDA-расчётов для такого уровня электронного легирования (рис. 9б), имеет явное сходство с аналогичными результатами для системы $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (см. рис. 7). Такой вывод подтверждается прямыми ARPES-экспериментами [46], результаты которых приведены на рис. 9в.

В частности, из рис. 9б видно, что поверхности Ферми состоят в основном из электронных цилиндров вокруг точек М, а в окрестности точки Γ поверхность Ферми либо отсутствует, либо является очень малой. Во всяком случае и для этой системы ни о каких свойствах "нестинга" электронных и дырочных поверхностей говорить нельзя ни в каком смысле. Определённые из ARPES-экспериментов электронные дисперсии очень похожи на соответствующие ARPES-дисперсии, найденные в работах [43, 44] для системы $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Они качественно похожи на дисперсии, полученные в LDA-расчётах, с учётом достаточно сильного корреляционного сужения зон (в несколько раз, причём для разных зон факторы сжатия различны, как это было получено в LDA + DMFT-расчётах в работах [39, 40]). Вместе с тем объяснение формирования крайне "мелкой" электронной зоны, глубиной $\sim 0,05$ эВ, вблизи точки М остаётся не вполне ясным. Для этого требуется необычно сильное корреляционное сжатие (при сохранении диаметра электронных цилиндров вокруг точки М, практически совпадающего с результатами LDA-расчётов), которое вряд ли может быть получено из LDA + DMFT-расчётов.

В работе [45] были также проведены LSDA-расчёты⁴ обменных интегралов для типичных конфигураций Fe, замещающих Li в слоях LiOH. При этом для наиболее вероятной конфигурации, приводящей к магнитному

упорядочению, был получен положительный (ферромагнитный) знак обменного взаимодействия, а простейшая оценка температуры Кюри дала значение $T_C \approx 10$ К, в прекрасном согласии с экспериментальными результатами работ [21, 22], в которых сообщалось о наблюдении ферромагнитного упорядочения на Fe в слоях LiOH. Вместе с тем, как отмечалось в разделе 2.1, это вывод был подвергнут определённым сомнениям в других экспериментах.

3.3. Монослой FeSe

Расчёты в LDA спектра монослоя FeSe могут быть проведены стандартным образом [47]. Результаты таких расчётов показаны на рис. 10а. Видно, что спектр имеет вид, типичный для систем на основе FeAs и объёмного FeSe. Однако ARPES-эксперименты [48–50] убедительно показали, что это не так. В монослоях FeSe на STO наблюдаются только электронные поверхности Ферми вокруг точек М в зоне Бриллюэна, а дырочные листы вокруг точки Γ (в центре зоны) просто отсутствуют. Пример данных такого рода приведён на рис. 11а [48]. Соответственно, так же как и в интеркалированных системах на основе FeSe, здесь отсутствуют какие-либо свойства "нестинга". Кажущееся противоречие с результатами LDA-расчётов имеет простое качественное объяснение: наблюдаемые поверхности Ферми можно получить, предполагая, что система является электронно-легированной, в связи с чем уровень Ферми надо сдвинуть вверх по энергии на величину $\sim 0,2 - 0,25$ эВ (как это показано сплошной горизонтальной линией на рис. 10а), что соответствует уровню легирования $0,15 - 0,20$ электрона на атом Fe.

Строго говоря, природа этого легирования остаётся не до конца выясненной, но существует общее убеждение, что оно связано с образованием кислородных вакансий в подложке SrTiO_3 (в слое TiO_2), возникающих в ходе различных технологических операций, используемых при выращивании изучаемых плёнок (отжиг, травление и т.п.). Заметим, что образование электронного газа на интерфейсе с SrTiO_3 представляет собой широко известное явление, которое изучается в течение довольно длительного времени [51]. Вместе с тем для интересующей нас системы FeSe/STO этот вопрос остаётся недостаточно изученным (см., однако, [52, 53]).

Электронные корреляции оказывают сравнительно незначительное влияние на спектр монослоя FeSe. На

⁴ LSDA (Local Spin-Density Approximation) — приближение локальной спиновой плотности.

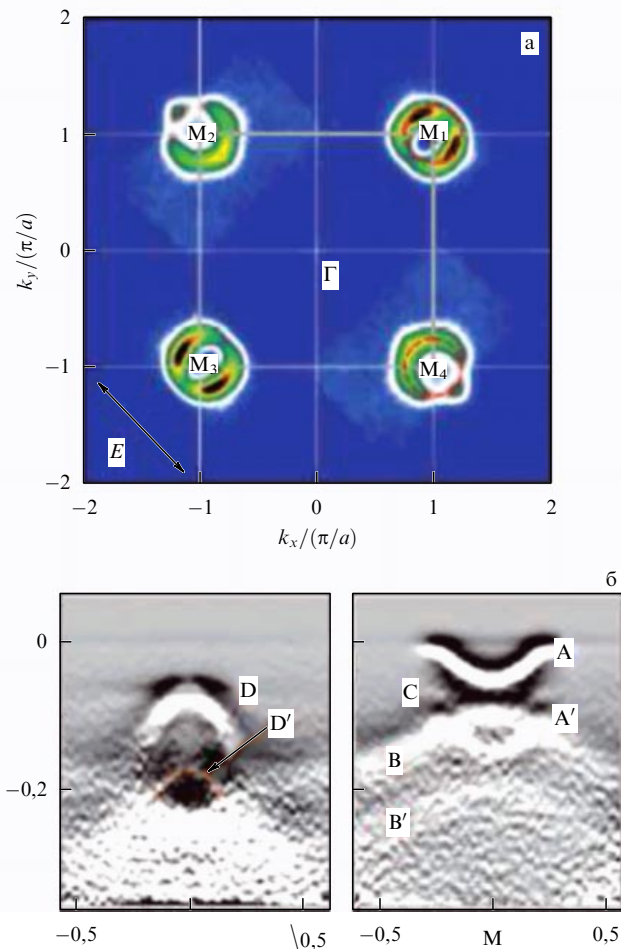


Рис. 11. (В цвете онлайн.) (а) ARPES-поверхность Ферми монослоя FeSe [48]. (б) ARPES-зоны монослоя FeSe вблизи уровня Ферми [49].

рисунке 10б приведены результаты LDA + DMFT-расчётов уже для случая надлежащим образом сдвинутого электронным легированием уровня Ферми [47]. DMFT-расчёты проводились для значений кулоновского и обменного (хундовского) взаимодействий электронов на Fe-3d-оболочке $U = 3,5$ эВ и $J = 0,85$ эВ соответственно. В качестве *impurity solver* использовался квантовый метод Монте-Карло с непрерывным временем (Continuous-Time QMC) при обратной безразмерной температуре $\beta = 40$. Видно, что спектр очень слабо перенормируется корреляциями и сохраняет LDA-подобный вид с незначительным, $\sim 1,3$, фактором сжатия зон.

Электронные дисперсии в монослойных плёнках FeSe измерялись с помощью ARPES в целом ряде работ, например в [28, 49]. Результаты работы [49], приведённые на рис. 11б, согласуются с данными других работ и, в целом, являются аналогичными таким же данным, полученным для интеркалированных FeSe-систем (ср., например, с рис. 9в). В целом, они качественно близки к результатам LDA + DMFT, но количественное согласие отсутствует. В частности, в ARPES-экспериментах чётко прослеживается наличие необычно "мелкой" электронной зоны в точке М с энергией Ферми $\sim 0,05$ эВ, тогда как в расчётах такая зона имеет "глубину" (энергию Ферми), практически на порядок бóльшую.

Следует также отметить, что в работе [49] впервые была обнаружена расположенная на ~ 100 мэВ ниже

основной зоны "теневая" электронная зона в точке М, которая является "репликой" основной зоны. Эта "теневая" зона чётко видна на рис. 11б, но она отсутствует в зонных расчётах. Природа "теневой" зоны и её значение для высокотемпературной сверхпроводимости в монослоях FeSe на STO будут достаточно подробно обсуждаться ниже в связи с возможными механизмами повышения T_c .

Как отмечено выше, степень электронного легирования монослоёв FeSe на STO является довольно плохо контролируемым параметром. Тем не менее в ряде работ с использованием различных процедур отжига плёнок *in situ* удалось провести ARPES-эксперименты на образцах с разным уровнем легирования [54, 55]. При этом были получены своего рода фазовые диаграммы системы FeSe/STO. В частности, в работе [54] продемонстрирована последовательность образцов, в которой происходил постепенный переход от топологии поверхностей Ферми, типичных для FeAs-систем и объёмного FeSe (с листами поверхности Ферми вокруг точки Γ в центре зоны Бриллюэна), к топологии листов поверхности Ферми вокруг точек М. При этом было показано, что сверхпроводимость с высокой T_c возникает только в образцах без центральных листов поверхности Ферми, тогда как образцы с типичной топологией поверхности Ферми остаются в нормальной (N) фазе. Схематически эти результаты показаны на рис. 12а. Наличие сверхпроводимости определялось из ARPES-измерений энергетической щели на уровне Ферми, а значение T_c — из измерений температурной зависимости этой щели.

В работе [55] проведены аналогичные измерения, причём концентрация электронов контролировалась по площади электронных карманов поверхности Ферми вокруг точек М. Получена фазовая диаграмма (рис. 12б), на которой имеются диэлектрическая (антиферромагнитная?) фаза в области малых уровней легирования и сверхпроводящая фаза, появляющаяся при уровнях легирования, превышающих критическое значение $\sim 0,09$, где возникает квантовая критическая точка. Эти выводы также основываются на ARPES-измерениях диэлектрической и сверхпроводящей энергетических щелей в спектре и их температурных зависимостей.

Нетрудно понять, что результаты работ [54, 55] находятся в некотором противоречии друг с другом, в частности, остаётся совершенно невыясненной природа диэлектрической фазы, наблюдавшейся в [55].

4. Возможные механизмы повышения температуры сверхпроводящего перехода T_c в монослоях железо – селен

4.1. Корреляция T_c и плотности состояний

Перейдём теперь к обсуждению механизмов высокотемпературной сверхпроводимости в рассматриваемых системах. В отношении сверхпроводников на основе FeAs в литературе сложился некоторый консенсус. Электрон-фононный механизм куперовского спаривания считается недостаточным для объяснения высоких значений T_c в этих системах [5], а преимущественным механизмом спаривания в них полагается спаривание за счёт обмена антиферромагнитными флуктуациями. Отталкивательный характер этого взаимодействия приводит к картине s^\pm -спаривания с разными знаками

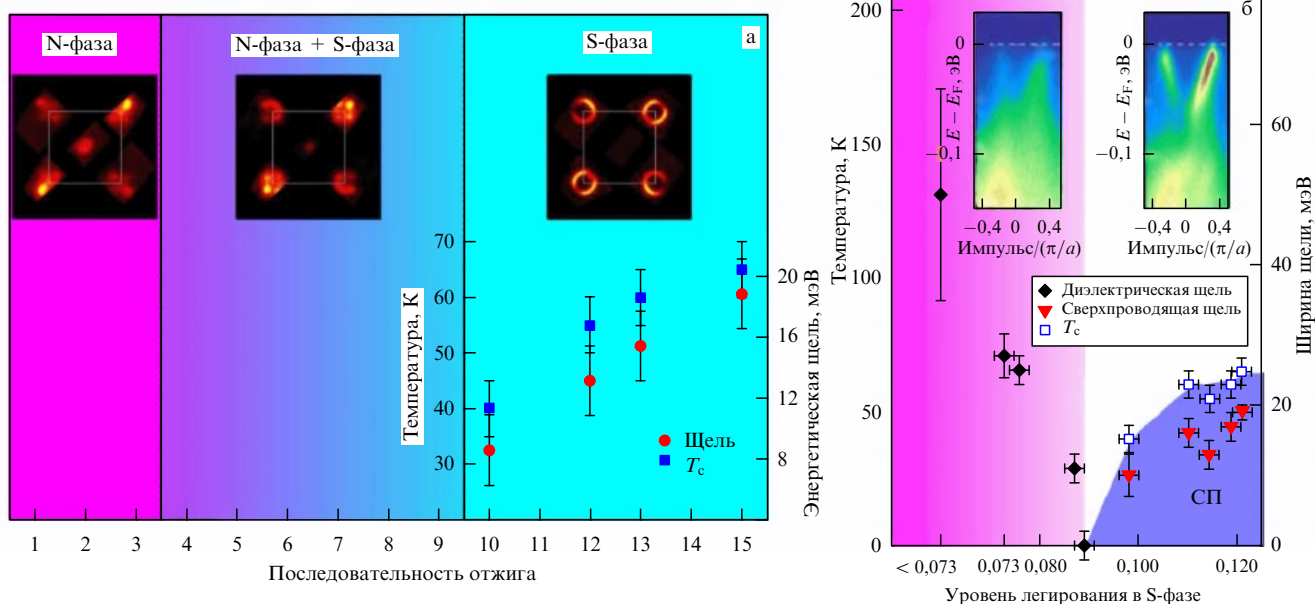


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма монослоя FeSe на SrTiO₃. (а) Схематический вид фазовой диаграммы, полученный в работе [54] на серии образцов с разными уровнями отжига, приводящими к разным степеням электронного легирования. Показаны также соответствующие ARPES-поверхности Ферми, а для сверхпроводящей (S) фазы приведены измеренные в ARPES величины сверхпроводящей щели и значения T_c . (б) Полученная из ARPES-измерений в работе [55] фазовая диаграмма, демонстрирующая существование диэлектрической и сверхпроводящей (СП) фаз. Значения сверхпроводящей и диэлектрических щелей также получены из ARPES-измерений.

сверхпроводящего параметра (щели) Δ на дырочных (вокруг точки Γ в центре зоны Бриллюэна) и электронных (вокруг точек M в углах зоны) листах поверхности Ферми [8]. Однако, когда речь идёт о системах на основе монослоёв FeSe, такая картина спаривания, очевидным образом, становится несостоятельной — наблюдаемая в них топология поверхностей Ферми с полным отсутствием свойств нестинга электронных и дырочных поверхностей Ферми или даже с полным отсутствием дырочных поверхностей Ферми явным образом такой картине противоречит. В системе просто не могут сформироваться достаточно развитые спиновые (антиферромагнитные) флуктуации. Поэтому мы начнём с более элементарного анализа на основе простейших соображений, основанных на модели Бардина–Купера–Шриффера (БКШ).

Таблица. Полная плотность состояний $N(E_F)$, рассчитанная в LDA, и значения T_c для сверхпроводников на основе железа

Система	$\Delta z_a, \text{ \AA}$	$N(E_F)$ на 1 ячейку на 1 эВ	$T_c^{\text{BCS}}, \text{ K}$	$T_c^{\text{exp}}, \text{ K}$
LaOFeP	1,130	2,28	3,2	6,6
Sr ₄ Sc ₂ O ₆ Fe ₂ P ₂	1,200	3,24	19	17
LaOFeAs	1,320	4,13	36	28
SmOFeAs	1,354	4,96	54	54
CeOFeAs	1,351	4,66	48	41
NdOFeAs	1,367	4,78	50	53
TbOFeAs	1,373	4,85	52	54
SrFFeAs	1,370	4,26	38	36
BaFe ₂ As ₂	1,371	4,22	38	38
CaFFeAs	1,420	4,04	34	36
CsFe ₂ Se ₂	1,435	3,6	29	27
KFe ₂ Se ₂	1,45	3,94	34	31
LiOHFeSe	1,485	4,14	36	43
LiFeAs	1,505	3,86	31	18
FeSe	1,650	2,02	3	8

В работе [56] была обнаружена интересная эмпирическая зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c в системах на основе FeAs и FeSe от высоты положения аниона (As или Se) Δz_a над плоскостью (слоем) Fe (см. рис. 1). Наблюдается ярко выраженный максимум T_c для систем с $\Delta z_a \sim 1,37 \text{ \AA}$. В работах [12, 57] приведены результаты систематических LDA-расчётов полной плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ для широкого набора систем (стехиометрических) на основе FeAs и FeSe с различными значениями Δz_a (см. таблицу). Возникающая здесь немонотонная зависимость плотности состояний от Δz_a (показана на рис. 13 кружками), определяющаяся гибридационными эф-

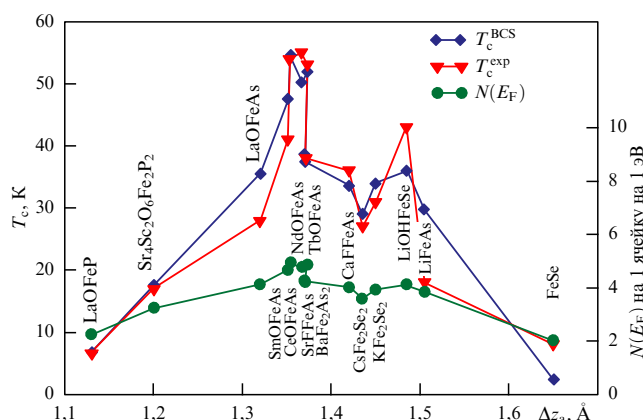


Рис. 13. LDA-значения плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (кружки, правая ось ординат) и температуры сверхпроводящего перехода T_c (левая ось ординат), полученные из элементарных оценок на основе модели БКШ, — T_c^{BCS} (ромбы), а также экспериментальные значения T_c — T_c^{exp} (треугольники) в зависимости от высоты положения аниона Δz_a над слоем Fe для различных сверхпроводников на основе железа.

фектами, оказывается в принципе достаточной для объяснения соответствующей зависимости T_c .

Соответствующая зависимость T_c от Δz_a может быть легко оценена на основе элементарной модели БКШ с использованием обычного выражения $T_c = 1,14\omega_D \times \exp(-1/\lambda)$ и учётом того, что $N(E_F)$ непосредственно входит в безразмерную спаривательную константу взаимодействия $\lambda = gN(E_F)$ (где g — соответствующая размерная константа связи)⁵. Принимая достаточно произвольное значение $\omega_D = 350$ К (которое можно связать с характерной величиной фононных частот в FeAs-системах [5]), можно определить величину g из соотношений соответствия с экспериментальным значением T_c , например, для системы Ba122 (~38 К), что даёт $\lambda = 0,43$. Зафиксировав соответствующее значение g , можно легко пересчитать T_c для всех остальных систем, просто взяв соответствующие величины плотности состояний, которые получены в LDA-расчётах (см. рис. 13). Соответствующие значения T_c , приведённые в таблице и показанные на рис. 13 (ромбы), находятся в очень приличном согласии с экспериментальными значениями, представленными на том же рисунке (треугольники), а также в таблице.

Системы на основе FeSe, в целом, вполне вписываются в общую зависимость. Это видно из данных, представленных в таблице и на рис. 13. Например, для системы $[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}]\text{FeSe}$ рассчитанное значение плотности состояний для стехиометрического состава LiOHFeSe составляет $N(E_F) = 4,14$ состояния на одну ячейку и на 1 эВ по энергии и элементарная оценка T_c даёт $T_c = 36$ К, что несколько ниже экспериментального значения $T_c^{\text{exp}} = 43$ К. Однако введение Fe в слой LiOH сдвигает уровень Ферми, в связи с чем он попадает на несколько большее значение $N(E_F)$ (4,55 состояний на одну ячейку и на 1 эВ по энергии), что приводит к соответствующему возрастанию T_c до 45 К. Последняя величина очень близка к экспериментальному значению [45].

Надо подчеркнуть, что приведённые грубые оценки, конечно, необязательно подразумевают электрон-фононный механизм куперовского спаривания в рассматриваемых системах, а ω_D в формуле БКШ может рассматриваться просто как характерная частота любых бозонных возбуждений, ответственных за спаривание (таких, например, как магнитные флуктуации). Эти результаты просто показывают, что имеется явная корреляция экспериментальных значений T_c и величины полной плотности состояний электронов на уровне Ферми, полученной в зонных расчётах для стехиометрических (!) составов соединений на основе FeAs и FeSe. Аналогичные результаты получаются и при использовании более сложных выражений для T_c , например формул Мак-Миллана или Аллена – Дайнса [57].

В то же время для монослоя FeSe LDA-расчёты дают значение $N(E_F) \approx 2$ состояния на ячейку и на 1 эВ по энергии, практически не отличающееся от $N(E_F)$ в объёмном FeSe и довольно слабо изменяющееся при электронном легировании (сдвиге уровня Ферми) [47]. Соответственно, элементарная оценка T_c не даёт значений, существенно превышающих 8 К, так что появление высоких значений T_c в этом случае не может быть объяснено на основе таких же простых соображений.

Тем не менее имеется целый ряд экспериментальных работ, в которых сообщалось о существенном повышении T_c , до значений порядка 40 К, в объёмных кристаллах и многослойных плёнках FeSe при электронном легировании, достигавшемся посредством покрытия поверхности FeSe атомами щелочного металла (калия) [58–60]. Возможно, при этом происходило интеркалирование слоёв FeSe щелочным металлом, так что изучавшиеся системы превращались в аналог интеркалированных систем на основе FeSe, обсуждавшихся выше, а увеличение T_c было связано с возрастанием $N(E_F)$. Такая точка зрения подтверждается расчётами, представленными в [61]. Впрочем, повышение T_c до величин > 40 К в ряде работ достигалось и при легировании FeSe с использованием сильного внешнего электрического поля (на затворе) в структурах типа полевого транзистора [62–64], где такое объяснение представляется маловероятным.

4.2. Многозонная картина сверхпроводимости

Основной особенностью электронного спектра сверхпроводников на основе пниктидов и халькогенидов железа является, как отмечалось выше, его многозонный характер — в общем случае на уровень Ферми выходит несколько зон, образованных из d-состояний Fe, соответственно, возникает несколько листов (карманов) поверхности Ферми (электронного и дырочного типа) [5, 8, 10]. В сверхпроводящем состоянии на каждом из этих листов открывается своя энергетическая щель, величины этих щелей могут существенно различаться [5, 10]. Поэтому элементарное описание сверхпроводимости на основе однозонной модели БКШ, использованное в предыдущем разделе, является слишком упрощённым. Ниже, следуя в основном работам [65, 66], мы кратко опишем многозонную формулировку модели БКШ в применении к сверхпроводникам на основе Fe.

Рассмотрим упрощённый вариант электронной структуры (поверхностей Ферми) квадратной решётки Fe, показанный на рис. 5б, с двумя дырочными карманами вокруг точки Г и двумя электронными карманами вокруг точек X и Y (в зоне Бриллюэна для квадратной решётки с одним атомом Fe на элементарную ячейку). Пусть Δ_i обозначает сверхпроводящий параметр порядка (энергетическую щель) на i -м листе (кармане) поверхности Ферми (на рис. 5б $i = 1, 2, 3, 4$). Величина Δ_i определяется уравнением самосогласования для аномальной функции Грина из системы уравнений Горькова [65].

Спаривательное взаимодействие в многозонной модели БКШ может быть представлено в виде матрицы:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} u & w & t & t' \\ w & u' & t' & t' \\ t & t' & \lambda & \mu \\ t & t' & \mu & \lambda \end{pmatrix}. \quad (4)$$

где матричные элементы $V^{i,j}$ задают внутризонные и межзонные константы связи. Например, $\lambda = V^{eX,eX} = V^{eY,eY}$ определяет спаривательное взаимодействие на одном и том же электронном кармане в точках X или Y, а $\mu = V^{eX,eY}$ связывает электроны на разных карманах в точках X и Y. Константы $u = V^{h1,h1}$, $u' = V^{h2,h2}$ и $w = V^{h1,h2}$ характеризуют БКШ-взаимодействие на дырочных карманах — меньшем (h1) и большем (h2) — и между ними, тогда как $t = V^{h,eX} = V^{h,eY}$ спаривают электроны в точках X и Г.

⁵ Здесь ω_D — характерная частота квантов, обеспечивающих спаривание, необязательно имеющая смысл дебаевской частоты фононов.

Для температуры сверхпроводящего перехода возникает стандартное выражение типа БКШ:

$$T_c = \frac{2\gamma\omega_c}{\pi} \exp\left(-\frac{1}{g_{\text{eff}}}\right), \quad \gamma \approx 1,78, \quad (5)$$

где ω_c — обычный параметр обрезания в куперовском канале (для простоты мы полагаем, что этот параметр одинаков для всех спаривательных взаимодействий (обобщение для случая, скажем, двух характерных частот обрезания может быть легко проведено [67]), а g_{eff} представляет собой *эффективную* спаривательную константу, определяемую из условия разрешимости системы линейаризованных уравнений для щелей:

$$g_{\text{eff}}\Delta_i = \sum_j g_{ij}\Delta_j, \quad (6)$$

где

$$g_{ij} \equiv -V^{ij}v_j, \quad g_{\text{eff}}^{-1} = \ln \frac{2\gamma}{\pi} \frac{\omega_c}{T_c}, \quad (7)$$

матрица безразмерных спаривательных констант g_{ij} определяется произведениями матричных элементов (4) и *парциальных* плотностей состояний на различных карманах поверхности Ферми, v_j — плотность состояний в расчёте на одну проекцию спина на j -м кармане (цилиндре).

Из симметричных соображений ясно, что $v_3 = v_4$, так что система уравнений (6) имеет решения двух типов [65]:

1) решение, соответствующее $d_{x^2-y^2}$ -спариванию, когда щели на разных карманах в точках X и Y различаются знаком, тогда как щели на дырочных карманах равны нулю,

$$\Delta_1 = \Delta_2 = 0, \quad \Delta_3 = -\Delta_4 = \Delta, \quad (8)$$

или, как частный случай, соответствующие карманы просто отсутствуют;

2) решения, соответствующие так называемому s^\pm -спариванию, когда щели на карманах в точках X и Y равны между собой, $\Delta_3 = \Delta_4$, тогда как щели на карманах поверхности Ферми, окружающих точку Г, имеют другой знак при наличии *отталкивательного* взаимодействия между электронными и дырочными карманами — $t > 0$, и обычному спариванию s -типа, когда щели на электронных и дырочных карманах имеют один и тот же знак в случае притяжения — $t < 0$.

Все эти варианты качественно показаны на рис. 14.

В первом случае для эффективной спаривательной константы получаем

$$g_{\text{eff}} = (\mu - \lambda) v_3. \quad (9)$$

Во втором случае имеем $\Delta_3 = \Delta_4$ и $v_3 = v_4$, так что два уравнения в (6) просто совпадают и вместо (4), (7) остаётся матрица 3×3 констант связи следующего вида:

$$-\hat{g} = \begin{pmatrix} uv_1 & wv_2 & 2tv_3 \\ wv_1 & u'v_2 & 2t'v_3 \\ tv_1 & t'v_2 & 2\bar{\lambda}v_3 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где $\bar{\lambda} = (\lambda + \mu)/2$, и решение системы (6) сводится к стандартной процедуре нахождения собственных значе-

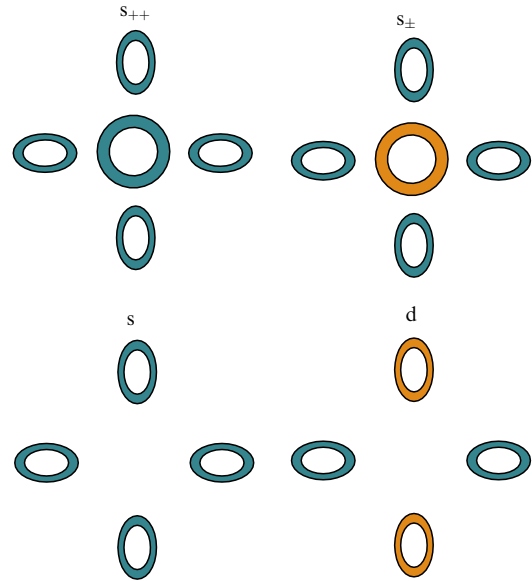


Рис. 14. (В цвете онлайн.) Основные типы спаривания, возникающие в многозонной схеме описания сверхпроводимости в FeAs- и FeSe-системах. Разные цвета обозначают различные знаки сверхпроводящих щелей.

ний (и собственных векторов) матрицы безразмерных констант связи g_{ij} (10), определяемых кубическим секулярным уравнением вида

$$\text{Det}(g_{ij} - g_{\text{eff}}\delta_{ij}) = 0. \quad (11)$$

Физическое решение определяется максимальным положительным значением g_{eff} , которое в свою очередь определяет максимальное значение T_c . Собственные векторы задачи определяют отношения щелей Δ_i на разных листах поверхности Ферми при $T \rightarrow T_c$. Температурные зависимости щелей при $T < T_c$ можно найти, решая систему обобщённых уравнений БКШ вида

$$\Delta_i = \sum_j g_{ij}\Delta_j \int_0^{\omega_c} d\xi \frac{\tanh\left[\frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta_j^2}}{2T}\right]}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_j^2}}. \quad (12)$$

При $T \rightarrow 0$ уравнения (12) сводятся к

$$\Delta_i = \sum_j g_{ij}\Delta_j F\left(\frac{\Delta_j}{\omega_c}\right), \quad F(x) = \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 + x^2}}{|x|}\right). \quad (13)$$

Из этого рассмотрения ясно, что величина T_c (эффективной спаривательной константы) в многозонной системе определяется в общем случае не только величиной плотности состояний на уровне Ферми (умноженной на одну размерную константу взаимодействия), но и довольно сложной комбинацией нескольких констант взаимодействия, помноженных на парциальные плотности состояний для разных зон. При этом становится очевидным, что многозонность спектра вполне может приводить к возрастанию T_c , заметно увеличивая эффективную спаривательную константу в формуле (5) [66]. Чтобы понять суть дела, полезно рассмотреть два простых предельных случая.

Пусть матрица безразмерных констант взаимодействия диагональна (в системе есть только внутризонные

спаривательные взаимодействия):

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Тогда очевидно, что $g_{\text{eff}} = \max\{g_i\}$ и T_c определяется плотностью состояний и взаимодействием на одном (доминирующем в этом смысле) кармане поверхности Ферми.

Рассмотрим в некотором смысле противоположный случай, в котором все внутрizonные и межзонные взаимодействия в (4) одинаковы, а также одинаковы и все парциальные плотности состояний. Тогда мы можем ввести $g_0 = -uv$ и матрица безразмерных спаривательных констант примет вид

$$\hat{g} = g_0 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

В этом случае мы получим $g_{\text{eff}} = 4g_0$, так что происходит реальное учетверение эффективной спаривательной константы связи по сравнению с таковой в однозонной модели (или в модели без межзонных спаривательных взаимодействий). Обобщение для случая матриц $n \times n$ очевидно.

В работах [66, 68] показано, что подбор констант взаимодействия в данной модели (с учётом рассчитанных в LDA значений парциальных плотностей состояний) позволяет в принципе без особого труда объяснить наблюдаемые в ARPES-экспериментах значения отношений щелей на разных карманах поверхности Ферми для ряда сверхпроводников на основе FeAs.

В работе [67] проведён аналогичный анализ для ряда типичных ситуаций эволюции электронного спектра, которые могут реализовываться в системах на основе FeAs и FeSe. Было в явном виде показано, что при приближении дырочной зоны снизу по энергии (в точке Γ) с последующим пересечением уровня Ферми (переход Лифшица) происходит *возрастание* T_c и величины энергетических щелей на дырочных и электронных карманах поверхности Ферми. На рисунке 15 показаны результаты

расчётов [67] для одного из типичных случаев, который может реализоваться в интересующих нас системах. Видно, что по мере уменьшения расстояния дырочной зоны E_g от уровня Ферми и смены его знака (при переходе Лифшица) происходит заметное возрастание T_c и величин щелей Δ_i (при $T=0$). Конкретные значения параметров, для которых проводились расчёты, можно найти в [67].

Основной вывод из проведённого элементарного рассмотрения состоит в том, что многозонность в общем случае способствует увеличению эффективной спаривательной константы связи и повышению T_c . Отсюда ясно, что открытие новых карманов поверхности Ферми (при переходе Лифшица) также способствует повышению T_c , а закрытие таких карманов приведёт к уменьшению T_c . Ряд экспериментов на FeAs-системах в условиях достаточно сильного электронного или дырочного легирования вполне подтверждает эти выводы [69, 70].

В то же время вся картина эволюции электронного спектра при переходе от типичных систем на основе FeAs к интеркалированным системам на основе FeSe и все имеющиеся данные по монослойным плёнкам FeSe/STO радикально противоречат этому выводу — T_c достигает высоких значений в системах, после того как дырочные карманы вокруг точки Γ исчезают и остаются только электронные карманы вокруг точек M. Возникающая на этих карманах энергетическая щель, которая уверенно измеряется в ARPES-экспериментах, является практически изотропной [28, 50]. Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 16.

Эти данные достаточно однозначно свидетельствуют о том, что в интересующих нас системах реализуется либо спаривание d-типа (случай 1), либо обычное s-спаривание. Спаривание s^\pm -типа в этих системах реализоваться не может просто по причине отсутствия (или малости) карманов поверхности Ферми вокруг точки Γ . Отсутствие свойств нестинга электронных и дырочных карманов поверхности Ферми также указывает на отсутствие развитых спиновых флуктуаций, отталкивательное взаимодействие за счёт обмена которыми ведёт к картине s^\pm -спаривания.

По-видимому, наиболее вероятным для рассматриваемых систем является сценарий спаривания s-типа,

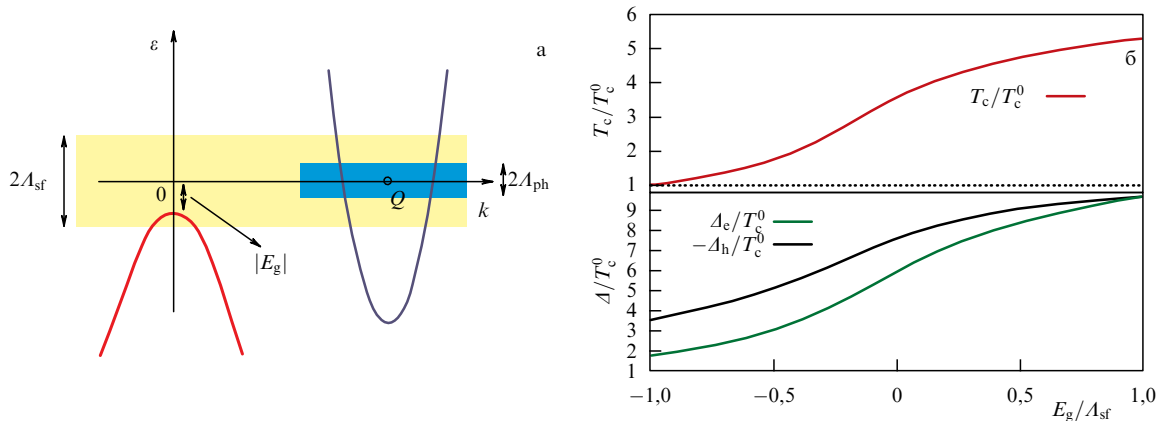


Рис. 15. (В цвете онлайн.) (а) Типичная для FeAs- и FeSe-сверхпроводников зонная структура с дырочной зоной, приближающейся снизу к уровню Ферми. Затемнёнными прямоугольниками выделены области двух спаривательных взаимодействий в окрестности уровня Ферми: условно электрон-фононного (A_{ph}) и спин-флуктуационного (A_{sf}). (б) Поведение T_c и щелей (при $T=0$) на разных листах поверхности Ферми при пересечении дырочной зоной уровня Ферми (переходе Лифшица). T_c^0 — температура перехода в отсутствие дырочной зоны. Все энергии нормированы на параметр A_{sf} [67].

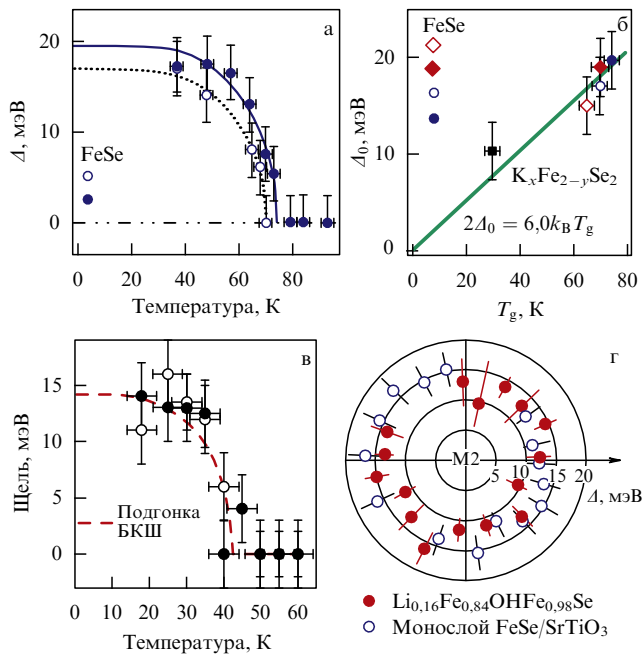


Рис. 16. (а) Температурная зависимость энергетической щели на двух FeSe/BTO-плёнках [28]. (б) Величины щелей для $K_xFe_{2-y}Se_2$ и нескольких монослойных плёнок FeSe, показанные разными символами [28]. (в) Температурная зависимость энергетической щели в $Li_{0,16}Fe_{0,84}OHFe_{0,98}Se$ [50]. (г) Угловая зависимость энергетической щели в $Li_{0,16}Fe_{0,84}OHFe_{0,98}Se$ и монослое FeSe/STO [50].

согласно которому на электронных карманах открывается обычная изотропная щель. Вариант спаривания d-типа (как в случае 1) представляется маловероятным. Во-первых, пока не предложено никакого микроскопического механизма (типа спиновых флуктуаций), который соответствовал бы отталкиванию на векторах обратного пространства, связывающих электронные карманы в точках M (или X и Y в зоне Бриллюэна (рис. 5б)). Эта картина также противоречит результатам прямых экспериментов по влиянию магнитных и немагнитных адсорбционных атомов (адатомов) на сверхпроводимость монослойных плёнок FeSe/STO. Показано [71], что магнитные адатомы подавляют сверхпроводимость, тогда как немагнитные практически не влияют на неё. Это вполне соответствует картине спаривания s-типа.

4.3. Модели увеличения T_c монослоя FeSe за счёт взаимодействия с элементарными возбуждениями в подложке

Из предыдущего изложения ясно, что достижение величин $T_c \sim 40$ К в интеркалированных слоях FeSe может быть в принципе объяснено увеличением плотности состояний электронов на уровне Ферми (по сравнению с её значением для объёмного FeSe), которое может быть связано с эволюцией зонной структуры и эффектами легирования. В то же время ясно, что увеличение T_c до значений, превышающих 65 К, наблюдавшееся в монослоях FeSe на STO (BTO), не может быть объяснено таким образом. Естественно предположить, что это увеличение T_c как-то связано с природой STO (BTO)-подложки, например с дополнительным спаривательным взаимодействием носителей в слое FeSe, возникающим вследствие их взаимодействия с какими-либо элементарными возбуждениями в подложке, в духе картины

экситонного механизма, исходно предложенного Гинзбургом [1–4].

Хорошо известно, что SrTiO₃ представляет собой полупроводник с непрямой щелью шириной 3,25 эВ [72]. При комнатной температуре SrTiO₃ является параэлектриком с очень высокой диэлектрической проницаемостью, достигающей при низких температурах значений $\sim 10^4$, без перехода в параэлектрическое состояние [73]. Интересно, что при электронном легировании в интервале концентраций от $6,9 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $5,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ SrTiO₃ становится сверхпроводником с максимальным значением $T_c \sim 0,25$ К при концентрации электронов порядка $9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [74, 75]. Объяснение такой сверхпроводимости при столь низких концентрациях электронов и общего вида соответствующей фазовой диаграммы представляет собой отдельную интересную задачу.

4.4. Экситонный механизм Аллендера–Брэя–Бардина

Сама структура плёнок FeSe на SrTiO₃, показанная на рис. 3, представляет собой типичный "сэндвич" Гинзбурга [1–3] и указывает на возможность реализации в них экситонного механизма сверхпроводимости. Рассмотрим наиболее известный вариант такого механизма, предложенный в своё время для такой системы Аллендером, Брэем и Бардином (ABB) [76]. Схематически этот механизм изображён на рис. 17. Электрон из металла с импульсом $k_{1\parallel}$ (стрелка указывает направление спина) переходит в состояние $k_{2\parallel}$, возбуждая межзонный переход в полупроводнике из состояния валентной зоны k_v в состояние k_c зоны проводимости, создавая виртуальный экситон. Второй электрон куперовской пары, находящийся исходно в состоянии $-k_{1\parallel}$ поглощает этот экситон, переходя в состояние $-k_{2\parallel}$. При этом выполняется закон сохранения импульса: $q = k_2 - k_1 = k_v - k_c + K$, где K — произвольный вектор обратной решётки. В результате возникает притяжение электронов в паре, концептуально идентичное возникающему при обмене фононами.

В работе [76] дана грубая оценка соответствующей константы притяжения:

$$\lambda_{ex} = ba\mu \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2}, \quad (16)$$

где μ — безразмерный кулоновский потенциал, ω_p — плазменная частота в полупроводнике, ω_g — ширина запрещённой зоны, играющая роль энергии экситона. Безразмерная константа $b \sim 0,2$ определяет долю времени, которую электрон из металла проводит в полупроводнике, а фактор $a \sim 0,2–0,3$ связан с экранированием кулоновского взаимодействия в металле. Эта оценка подверглась критике в работах [77, 78] как сильно

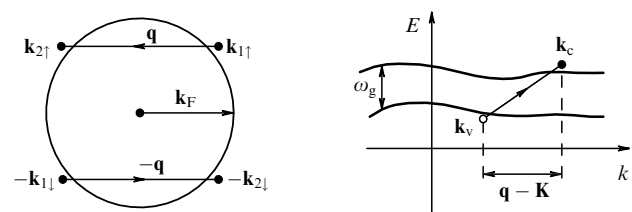


Рис. 17. Экситонный механизм ABB.

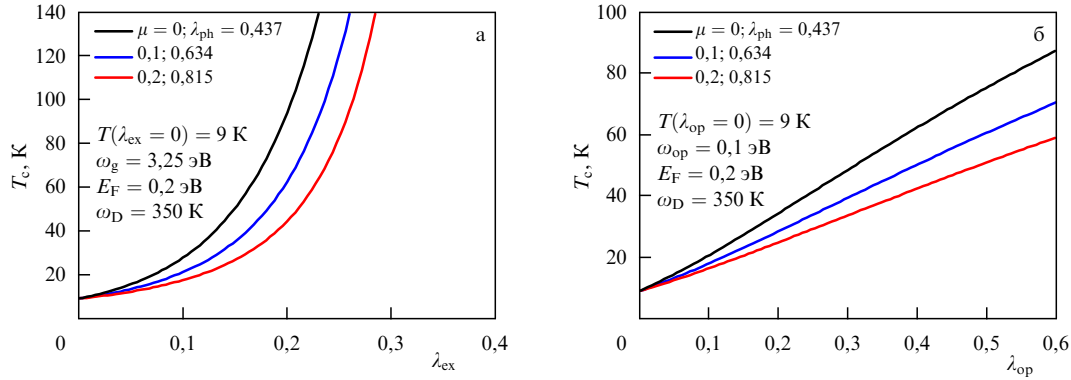


Рис. 18. Зависимость T_c FeSe/STO от константы связи с АВВ-экситоном (а) и оптическим фононом в STO (б).

завышенная, дополнительные аргументы в её пользу были приведены в [79]. Не возвращаясь к этой дискуссии, мы в дальнейшем используем оценку (16) как заведомо оптимистическую.

Для величины T_c при наличии двух механизмов притяжения (фононного и экситонного) в работе [76] предложена простая формула, дающая, как показано в [76], хорошее приближение к результатам численного решения уравнений типа Элиашберга:

$$T_c = \frac{\omega_D}{1,45} \exp\left(-\frac{1}{g_{\text{eff}}}\right), \quad (17)$$

где

$$g_{\text{eff}} = \lambda_{\text{ph}}^* + \frac{\lambda_{\text{ex}}^* - \mu^*}{1 - (\lambda_{\text{ex}}^* - \mu^*) \ln(\omega_g/\omega_D)}, \quad (18)$$

$$\mu^* = \frac{1}{1 + \mu \ln(E_F/\omega_g)}, \quad (19)$$

причём константы электрон-фононного и экситонного притяжения берутся здесь в перенормированном виде:

$$\lambda_{\text{ph}}^* = \frac{\lambda_{\text{ph}}}{1 + \lambda_{\text{ph}}}, \quad \lambda_{\text{ex}}^* = \frac{\lambda_{\text{ex}}}{1 + \lambda_{\text{ex}}}, \quad (20)$$

качественно учитывающем эффекты сильной связи, а E_F — энергия Ферми в металлической плёнке.

Если считать λ_{ex} свободным параметром, то легко оценить возможности повышения T_c за счёт экситонного механизма АВВ. Соответствующие кривые, рассчитанные по (17)–(20) для типичных значений кулоновского потенциала μ , показаны на рис. 18а. Величина ω_D была взята равной 350 К, а $\lambda_{\text{ph}} = 0,437$, чтобы воспроизвести значение $T_c = 9$ К, типичное для объёмного FeSe, а значение $E_F = 0,2$ эВ было взято из примерного соответствия результатам LDA-расчётов для монослоя FeSe. Из рисунка 18а видно, что при достаточно больших значениях λ_{ex} можно получить очень высокие значения T_c (как и предсказывалось в [76]). Проблема, однако, заключается в том, что даже исходя из очень оптимистической оценки λ_{ex} по формуле (16), взяв характерные значения $\omega_p = 10$ эВ, $\omega_g = 3,25$ эВ, получим при типичных $\mu \sim 0,1$ – $0,2$ значения $\lambda_{\text{ex}} \sim 0,04$ – $0,13$. Соответственно, как видно из рис. 18а, даже при этих, возможно излишне оптимистических, оценках, мы получим лишь

весьма незначительное увеличение T_c , и её значения оказываются весьма далёкими от желаемых величин ~ 65 – 75 К. Эти оценки достаточно убедительно демонстрируют неэффективность экситонного механизма АВВ в монослоях FeSe/STO.

4.5. Взаимодействие с оптическими фононами STO

Изначальная идея Гинзбурга о повышении T_c в структурах типа "сэндвича" [1–3] была основана на предположении о взаимодействии электронов в металлической плёнке с достаточно высокоэнергетическими возбуждениями электронной природы ("экситонами") в полупроводниковой подложке. Однако эту идею можно понимать и в более широком смысле — взаимодействие электронов металлической плёнки с произвольными бозонными возбуждениями в подложке (в том числе с фононами) может привести к возрастанию T_c . Как мы увидим, именно такой сценарий, судя по всему, реализуется в монослоях FeSe на STO (BTO).

Дело в том, что в системах типа SrTiO₃ или BaTiO₃ имеются почти бездисперсионные оптические фононы с необычно высокой энергией возбуждения — порядка 100 мэВ [80]. Примеры фононных дисперсий и плотностей состояний фононов в этих системах (расчётные и полученные из экспериментов по рассеянию нейтронов) показаны на рис. 19. Для оценки возможности повышения T_c за счёт взаимодействия с такими фононами можно снова воспользоваться формулами (17)–(20), сделав в них простую замену: $\omega_g \rightarrow \omega_{\text{op}}$ и $\lambda_{\text{ex}} \rightarrow \lambda_{\text{op}}$, где ω_{op} — характерная частота оптического фонона, λ_{op} — безразмерная константа взаимодействия этого фонона с электронами в металлической плёнке. Результаты соответствующих расчётов для T_c в зависимости от λ_{op} (аналогичные показанным на рис. 18а для экситонного механизма АВВ) при выбранном значении $\omega_{\text{op}} = 0,1$ эВ показаны на рис. 18б. Видно, что для достаточно больших $\lambda_{\text{op}} \sim 0,5$ – $0,6$ и не слишком больших μ вполне могут быть достигнуты значения $T_c \sim 60$ – 80 К, соответствующие экспериментальным данным для FeSe/STO(BTO), даже если "стартовать" с достаточно низкой исходной величины $T_c \sim 9$ К, для FeSe в отсутствие дополнительного спаривательного взаимодействия. Соответствующие значения λ_{op} представляются довольно реалистичными; ниже мы приведём конкретные свидетельства в пользу того, что взаимодействие с оптическими фононами в рассматриваемых структурах может быть достаточно сильным.

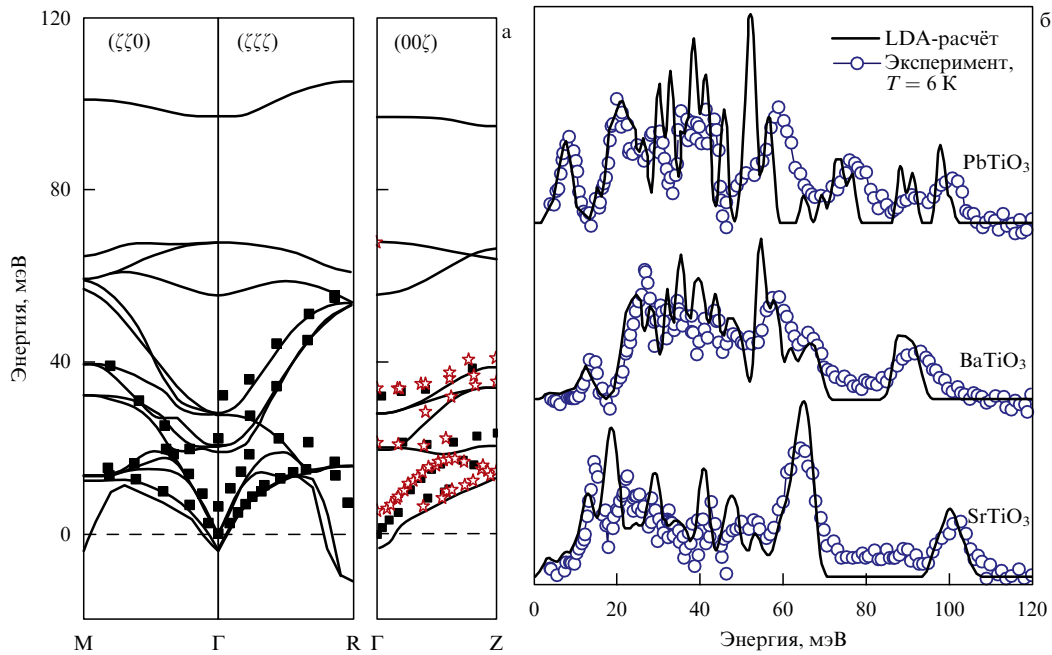


Рис. 19. Фононы в SrTiO_3 и аналогичных соединениях: (а) фононные дисперсии в SrTiO_3 по результатам расчётов и по данным неупругого рассеяния нейтронов, (б) фононная плотность состояний в PbTiO_3 , BaTiO_3 и SrTiO_3 по данным нейтронного рассеяния и результатам расчётов [80].

Идея о том, что взаимодействие с оптическими фононами STO играет существенную роль в физике монослоёв FeSe/STO, впервые была высказана в работе [49], в связи с тем что проведённые в ней ARPES-измерения продемонстрировали образование "теневого" зоны в точке М в зоне Бриллюэна, показанной на рис. 11б. Эта зона расположена примерно на 100 мэВ ниже по энергии, чем основная электронная зона проводимости, и практически полностью дублирует её дисперсию. Образование такой зоны можно связать со взаимодействием электронов FeSe с оптическим фононом в STO с соответствующей энергией. Чтобы понять, в чём тут дело, надо перейти к предложенной в [49] достаточно реалистической картине взаимодействия электронов в монослое FeSe с оптическими фононами в STO, которую мы кратко опишем ниже (см. также [81]).

Поскольку STO находится почти в сегнетоэлектрическом состоянии, довольно естественно ожидать, что перенос заряда на интерфейсе может индуцировать появление слоя упорядоченных диполей. Свободные носители в STO, появляющиеся, например, за счёт кислородных вакансий (или легирования ниобием), будут экранировать электрическое поле вдали от интерфейса. Таким образом, этот дипольный слой будет локализован вблизи интерфейса. Появление диполей связано со смещением катионов Ti относительно анионов кислорода, так что колебания этих анионов приведут к возникновению модуляции дипольного потенциала вдоль слоя FeSe. Схематически такая ситуация показана на рис. 20а.

Пусть δP_z задаёт изменение дипольного момента из-за смещения анионов кислорода в направлении, перпендикулярном интерфейсу:

$$\delta P_z(x, y, -h_0) = q_{\text{eff}} \delta h(x, y, -h_0). \quad (21)$$

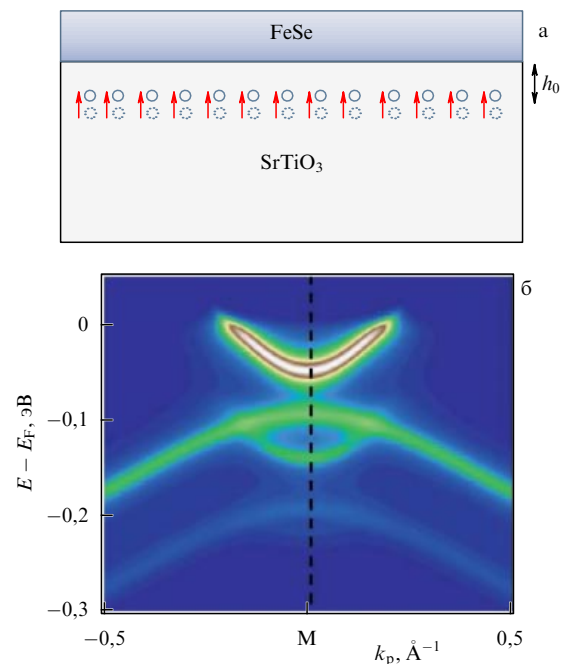


Рис. 20. (В цвете онлайн.) (а) Схематический вид дипольных возбуждений вблизи интерфейса FeSe/STO. (б) Рассчитанная спектральная плотность в FeSe/STO в модели с доминирующим рассеянием вперёд [49].

Здесь x, y — координаты в плоскости, параллельной интерфейсу, а начало координат по оси z выбрано в плоскости Fe, q_{eff} — заряд диполя. По отношению к плоскости Fe дипольный слой находится при $z = -h_0$. Наведённое изменение дипольного потенциала в плоскости Fe, связанное с "замороженным" смещением атомов

кислорода, определяется выражением

$$\Phi(x, y, 0) = \frac{\epsilon_{\parallel}^{1/2} q_{\text{eff}} h_0 n_d}{\epsilon_{\perp}^{3/2}} \int dx' dy' \times \frac{\delta h(x', y', -h_0)}{\left[(\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}) h_0^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2 \right]^{3/2}}. \quad (22)$$

Проведя преобразование Фурье по x, y , получим

$$\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, 0) = \frac{2\pi q_{\text{eff}} n_d}{\epsilon_{\perp}} \exp\left(-|\mathbf{q}_{\parallel}| h_0 \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}}\right) \delta h(\mathbf{q}_{\parallel}, -h_0). \quad (23)$$

Здесь \mathbf{q}_{\parallel} — волновой вектор, параллельный интерфейсу, $\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$ — диэлектрические проницаемости в направлениях, параллельном и перпендикулярном интерфейсу, n_d — плотность диполей на единицу площади поверхности интерфейса. Поскольку электроны FeSe движутся параллельно интерфейсу, они дают вклад только в ϵ_{\parallel} . Что касается носителей в STO, то (помимо упомянутого экранирования) они дают примерно одинаковые вклады (STO имеет кубическую структуру) в ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} . Поэтому можно ожидать, что полная диэлектрическая проницаемость ϵ_{\parallel} значительно превышает ϵ_{\perp} .

Из (23) становится ясным, что величина матричного элемента электрон-фононного взаимодействия существенно зависит от \mathbf{q}_{\parallel} , так что он имеет вид

$$\Gamma(p_{\parallel}, \mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{2\pi q_{\text{eff}} n_d}{\epsilon_{\perp}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{q}_{\parallel}|}{q_0}\right), \quad (24)$$

$$q_0^{-1} = h_0 \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}}. \quad (25)$$

Тот факт, что $\epsilon_{\parallel} \gg \epsilon_{\perp}$, приводит к подавлению величины q_0 фактором $1/\sqrt{\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}}$, а это в свою очередь приводит к достаточно резкому пику электрон-фононного взаимодействия при $\mathbf{q}_{\parallel} = 0$.

Такая доминирующая роль взаимодействия при рассеянии вперёд объясняет появление "теневого" зоны в электронном спектре, повторяющей дисперсию основной зоны. В случае электрон-фононного взаимодействия, действующего в широкой области передаваемых импульсов, оно привело бы к картине суперпозиции многих зон, каждая из которых была бы сдвинута на свой вектор рассеяния, что обусловило бы общее размытие "теневого" зоны.

В работе [49] проведён стандартный численный расчёт собственно-энергетической части электрона второго порядка по электрон-фононному взаимодействию с константой связи вида $g(\mathbf{q}) = g_0 \exp(-|\mathbf{q}|/q_0)$ при $g_0 = 0,04$ эВ, $q_0 = 0,3/a$ ($a = 3,9$ Å), частотой оптического фонона $\Omega_0 = 80$ мэВ для затравочного (одномерного — вдоль направления $\Gamma-M$) спектра электронов и дырок (вблизи точки M) вида $\epsilon_{e,h}(k) = -2t_{e,h} \cos(k/a) - \mu_{e,h}$ с $t_e = 125$ мэВ, $t_h = 30$ мэВ, $\mu_e = -185$ мэВ и $\mu_h = 175$ мэВ; все указанные численные значения подбирались из соображений соответствия данным ARPES-эксперимента. Результаты соответствующего вычисления спектральной плотности (мнимой части функции Грина) показаны на рис. 20б. Видно, что результаты этих вычислений находятся в прекрасном согласии с ARPES-данными, приведёнными на рис. 11б. Численная оценка стандартной безразмерной константы электрон-фононного взаимодействия с этими

же параметрами даёт [49]:

$$\lambda = \frac{2}{N\Omega_0} \frac{\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |g(\mathbf{q})|^2 \delta(\epsilon_e(\mathbf{k})) \delta(\epsilon_e(\mathbf{k} - \mathbf{q}))}{\sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_e(\mathbf{k}))} = 0,5, \quad (26)$$

где N — число узлов решётки. Такого значения λ , как отмечено выше, вполне достаточно для существенного повышения T_c в монослое FeSe/STO. Как мы увидим ниже, особенности модели электрон-фононного взаимодействия с доминирующим рассеянием вперёд приводят и к другим, даже более существенным, эффектам повышения T_c .

4.6. Куперовское спаривание в модели с доминирующим рассеянием вперёд

Доминирующая роль рассеяния вперёд в электрон-фононном взаимодействии довольно давно рассматривалась в качестве специальной причины повышения T_c ввиду специфических, отличных от таковых в стандартной модели БКШ, зависимостей, которые возникают в этой модели [82, 83]. В работах [82, 83] рассматривалась возможная роль таких взаимодействий в купратах. В применении к FeSe/STO соответствующее рассмотрение проведено в недавних работах [84, 85].

В приближении слабой связи, для случая s-спаривания, уравнение для щели в теории Элиашберга сводится к следующему:

$$\Delta(i\epsilon_n) = -\frac{T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} |g(\mathbf{q})|^2 D(\mathbf{q}, i\epsilon_n - i\epsilon_m) \times \frac{\Delta(i\epsilon_m)}{(\epsilon_m)^2 + \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2 + \Delta^2(i\epsilon_m)}, \quad (27)$$

где $D(\mathbf{q}, i\epsilon_n - i\epsilon_m) = -2\Omega_{\mathbf{q}} / [(i\epsilon_n - i\epsilon_m)^2 + \Omega_{\mathbf{q}}^2]$ — мацубаровская функция Грина оптического фонона с частотой $\Omega_{\mathbf{q}}$, $\xi_{\mathbf{k}} = v_F(|\mathbf{k}| - p_F)$ — электронный спектр, отсчитанный от уровня Ферми (v_F, p_F — скорость и импульс Ферми), $\epsilon_n = (2n + 1)\pi T$ — фермионная мацубаровская частота.

Прежде чем перейти к результатам численного решения уравнения (27), рассмотрим элементарную модель фононного рассеяния точно вперёд, в которой все расчёты можно провести в аналитическом виде. Для этого возьмём $|g(\mathbf{q})|^2 = g_0^2 N \delta_{\mathbf{q}} = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{q})$. Тогда уравнение для щели (27) на поверхности Ферми легко приводится к виду

$$\Delta(i\epsilon_n) = \lambda_m \Omega_0^2 T_c \sum_m \frac{\Delta(i\epsilon_m)}{\epsilon_m^2 + \Delta^2(i\epsilon_m)} \frac{2\Omega_0}{\Omega_0^2 + (\epsilon_n - \epsilon_m)^2}, \quad (28)$$

где введена безразмерная константа связи

$$\lambda_m = \frac{g_0^2}{\Omega_0^2}. \quad (29)$$

Заметим, что такое определение несколько отличается от стандартного определения безразмерной константы электрон-фононного взаимодействия (26).

Для того чтобы найти критическую температуру T_c , авторы [84] использовали следующий *анзац* для щелевой функции:

$$\Delta(i\epsilon_n) = \frac{A_0}{1 + (\epsilon_n/\Omega_0)^2}. \quad (30)$$

Тогда, линеаризуя уравнение для щели, можно получить следующее уравнение для T_c [84]:

$$1 = \lambda_m \Omega_0^2 T_c \sum_m \frac{2\Omega_0}{\varepsilon_m^2 (1 + \varepsilon_m^2 / \Omega_0^2) (\Omega_0^2 + \varepsilon_m^2)}. \quad (31)$$

Сумма по мацубаровским частотам вычисляется непосредственно, так что получаем

$$1 = \frac{\lambda_m}{2T_c} \frac{2\Omega_0 + \Omega_0 \cosh(\Omega_0/T_c) - 3T_c \sinh(\Omega_0/T_c)}{1 + \cosh(\Omega_0/T_c)}. \quad (32)$$

Поскольку для FeSe/STO $T_c \ll \Omega_0$, можно воспользоваться асимптотикой гиперболических функций, и в главном приближении критическая температура становится квазилинейной функцией константы связи (при малых её значениях):

$$T_c = \frac{\lambda_m}{2 + 3\lambda_m} \Omega_0. \quad (33)$$

Аналогичный результат ранее был получен в контексте физики купратов [82, 83]. Для значений $\lambda_m = 0,16$ и $\Omega_0 = 100$ мэВ получаем $T_c = 75$ К, что довольно удивительно с учётом столь малого значения λ_m .

Такое значение T_c можно сравнить со стандартным выражением типа БКШ, когда линеаризованное уравнение для T_c имеет вид

$$1 = \pi T_c \lambda_m \sum_{|\varepsilon_m| < \omega_D} \frac{1}{|\varepsilon_m|} = \lambda_m \left[\ln \left(\frac{\omega_D}{2\pi T_c} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} \right) \right], \quad (34)$$

где взята асимптотика больших ω_D/T_c . Отсюда следует обычное БКШ-выражение: $T_c = 1,13\omega_D \exp(-1/\lambda_m)$, из которого при $\lambda_m = 0,16$ и $\omega_D = 100$ мэВ получаем $T_c = 2,5$ К.

Из сравнения найденных результатов для T_c становится ясным, что полученное существенное увеличение T_c связано с эффективным исключением интегрирования по импульсам в уравнении Элиашберга, возникающим из-за острого пика взаимодействия при $q = 0$. В модели БКШ происходит интегрирование по всей поверхности Ферми и все импульсы входят с одинаковым весом, что приводит к появлению члена $\sum_m 1/|\varepsilon_m|$ в уравнении для T_c и соответствующего логарифмического поведения. В случае рассеяния вперёд интегрирование по импульсам снимается, так что под знаком суммы по частотам остаётся пропорциональный ε_m^{-2} член, который приводит к поведению типа $1/T_c$. Поэтому модель с сильным рассеянием вперёд и даёт эффективный механизм повышения T_c [82, 83].

Перейдём теперь к обсуждению численных результатов, полученных в общем случае [84]. В реалистическом случае рассеяние вперёд доминирует в конечной области импульсного пространства, размер которой определяется параметром q_0 . Численно решая уравнения Элиашберга с константой связи вида $g(\mathbf{q}) = g_0 \exp(-|\mathbf{q}|/q_0)$, можно получить температурное поведение сверхпроводящей щели (на нижней мацубаровской частоте) $\Delta(i\pi T)$, показанное на рис. 21 (для нескольких значений λ_m и $q_0 = 0,1/a$). Видно, что T_c довольно велика уже при достаточно скромных значениях λ_m и возрастает примерно линейно по λ_m , до тех пор пока мы остаёмся в области слабой связи. Конечность параметра q_0 приводит к некоторому снижению T_c по сравнению с T_c в

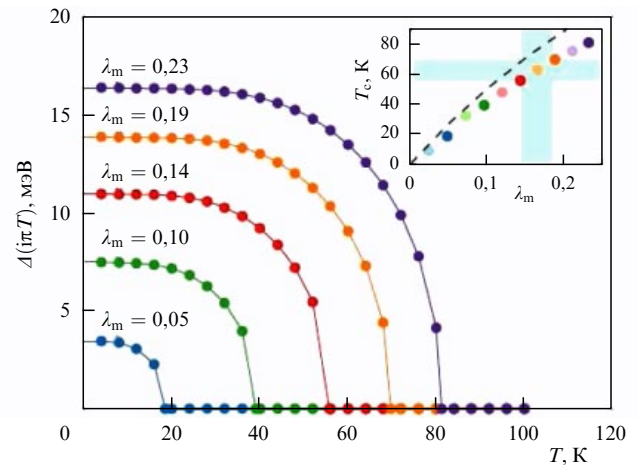


Рис. 21. Температурная зависимость энергетической щели $\Delta(i\pi T)$ (при наименьшем значении мацубаровской частоты) в модели с доминирующим рассеянием вперёд ($q_0 = 0,1/a$) для разных значений константы связи. На вставке штриховой кривой показана зависимость T_c от константы связи в случае рассеяния точно вперёд (33); кружки соответствуют результатам численного расчёта [84]. Затемнённые полосы соответствуют значениям λ_m , которые подходят для описания FeSe/STO.

случае рассеяния только вперёд (см. вставку на рис. 21), но в целом ясно, что квазилинейная зависимость T_c от λ_m может обеспечить значения T_c , наблюдавшиеся в плёнках FeSe/STO.

В рамках этой модели также достаточно легко удаётся объяснить формирование теневой зоны в окрестности точки М [84, 85].

4.7. Неадиабатическая сверхпроводимость и другие проблемы

Выше мы отмечали, что характерной особенностью электронного спектра сверхпроводников, содержащих монослой FeSe, является формирование в нём необычно "мелкой" электронной зоны в окрестности точки М зоны Бриллюэна (рис. 9г, 11б). Величина энергии Ферми в ней $E_F \sim 0,05$ эВ, что почти на порядок меньше значений, получающихся в LDA- и LDA + DMFT-расчётах. Такая величина E_F создаёт дополнительные трудности для последовательной теории сверхпроводимости в системе FeSe/STO. Как впервые заметил Горьков [86], здесь возникает необычная ситуация, в которой энергия оптического фонона в STO (~ 100 мэВ) существенно превышает энергию Ферми (~ 50 мэВ).

Напомним, что в подавляющем большинстве сверхпроводников имеет место обратное неравенство: $\omega_D \ll E_F$, что позволяет воспользоваться при описании эффектов электрон-фононного взаимодействия адиабатическим приближением, основанным на неравенстве $\omega_D/E_F \sim (m/M)^{1/2} \ll 1$, где m — масса электрона, M — масса иона. Тогда (как и в случае нормального состояния) применима теорема Мигдала и можно уверенно пренебречь всеми вершинными поправками для электрон-фононного взаимодействия, ограничившись диаграммами второго порядка для собственно-энергетической части электрона. В частности, стандартный вывод уравнений Элиашберга целиком основан на адиабатическом приближении, так что в литературе часто употребляется термин "теория Мигдала – Элиашберга".

Невыполнение неравенства $\omega_D/E_F \sim (m/M)^{1/2} \ll 1$ в системе FeSe/STO означает, что теория, объясняющая увеличение T_c за счёт взаимодействия с высокоэнергетическими оптическими фононами, должна с самого начала разрабатываться в *антиадиабатическом* приближении. Попытка построения такой теории была сделана в недавних работах Горькова [86–88]. В частности, работы [86, 87] посвящены системе FeSe/STO и общим аспектам проблемы, а в работе [88] построена новая теория сверхпроводимости в легированном SrTiO₃, который, как отмечалось выше, и сам является сверхпроводником (достаточно необычным) [74, 75].

Разумеется, характер настоящего обзора не позволяет нам углубиться в детальное рассмотрение возникающих здесь теоретических проблем, и мы ограничимся только сугубо качественным обсуждением результатов работ [86, 87], непосредственно относящихся к сверхпроводимости в FeSe/STO. Единственным приближением, которым здесь можно воспользоваться, является, по видимому, приближение *слабой связи*, когда сама малость электрон-фононной константы связи позволяет пренебречь вершинными поправками и суммировать обычный (лестничный) ряд куперовских диаграмм. Естественно, в антиадиабатическом пределе обрезание логарифмической расходимости в куперовском канале происходит не на фононных частотах, а на энергиях порядка энергии Ферми E_F (или ширины зоны проводимости) [87], в связи с чем следует ожидать, что $T_c \sim \sim E_F \exp(-1/\lambda)$, где λ определяется деталями спаривательного взаимодействия.

В качестве модели взаимодействия электронов FeSe с продольными поверхностными фононами на интерфейсе со STO в работе [86] было взято взаимодействие с индуцированной этими фононами поляризацией:

$$\mathbf{P} = F_C \mathbf{u}, \quad (35)$$

где \mathbf{u} — атомное смещение, а коэффициент F_C определяется известной моделью взаимодействия электронов с оптическими поверхностными (SLO)⁶ фононами на поверхности диэлектрика [89]:

$$F_{C,i} = \left[4\pi e^2 \frac{\omega_{\text{SLO}}^i}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty + 1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2}, \quad (36)$$

где индекс i нумерует фононные ветви, ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости объёмного диэлектрика, ω_{SLO}^i — частота i -го SLO-фонона.

Тогда для матричного элемента рассеяния двух электронов за счёт обмена поверхностным фононом получаем

$$M_i(\mathbf{q}, \varepsilon_n - \varepsilon_m) = -\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty + 1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) D_{\text{SLO}}^i(\mathbf{q}, \varepsilon_n - \varepsilon_m), \quad (37)$$

где $D_{\text{SLO}}^i(\mathbf{q})$ — функция Грина SLO-фонона,

$$D_{\text{SLO}}^i(\mathbf{q}, \varepsilon_n - \varepsilon_m) = \frac{(\omega_{\text{SLO}}^i)^2}{(\omega_{\text{SLO}}^i)^2 + (\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2}, \quad (38)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{k}$ и $\varepsilon_n - \varepsilon_m$ — импульс и мацубаровская частота, которыми обмениваются электроны.

В объёмном диэлектрике выполняется известное соотношение Лиддена–Сакса–Теллера между частотой продольного (LO) и поперечного (TO) оптических фононов: $\omega_{\text{LO}}^2/\omega_{\text{TO}}^2 = \epsilon_0/\epsilon_\infty$. Согласно [89] частота продольного поверхностного фонона даётся выражением: $\omega_{\text{SLO}}^2/\omega_{\text{TO}}^2 = \epsilon_0 + 1/\epsilon_\infty + 1$. Необходимо подчеркнуть, что значения ϵ_0 и ϵ_∞ рассматриваются здесь как модельные параметры, зависящие от деталей приготовления поверхности STO в процессе создания структур FeSe/STO (например, легирования SrTiO₃ ниобием) [86].

В итоге для матричного элемента рассеяния двух электронов за счёт обмена SLO-фононами и кулоновского (двумерного) отталкивания, опуская некоторые несущественные сейчас для нас факторы [86], получаем

$$M_{\text{tot}}(\mathbf{p}, \varepsilon_n | \mathbf{k}, \varepsilon_m) = \frac{4\pi e^2}{(\epsilon_\infty + 1)q} - \sum_i \frac{4\pi e^2}{(\epsilon_\infty + 1)q} D_{\text{SLO}}^i(\varepsilon_n - \varepsilon_m). \quad (39)$$

Суммирование здесь проводится по трём инфракрасно-активным LO-фононам в точке Γ объёмного SrTiO₃, частоты которых удовлетворяют неравенствам $\omega_{\text{LO}}^i > T_c$ [80]. Фактически в SrTiO₃ есть единственная LO-мода, имеющая очень большую щель относительно частот всех TO-фононов, и именно она играет здесь существенную роль, компенсируя кулоновское отталкивание в (39) при $|\varepsilon_n - \varepsilon_m| \ll \omega_{\text{LO}}$. Остальные LO-фононы, как обычно, дают дополнительный вклад в притяжение. Поскольку в SrTiO₃ выполняется неравенство $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$, в (39) оставлены только вклады с $\epsilon_\infty + 1$.

В предельно антиадиабатическом случае, когда $\omega_{\text{SLO}} \gg E_F$, можно пренебречь членами $(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2$ в знаменателе фононной функции Грина, так что матричный элемент взаимодействия двух электронов представляется в следующем виде:

$$M_{\text{tot}}(\mathbf{p}, \varepsilon_n | \mathbf{k}, \varepsilon_m) = M(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \approx -2\alpha^2 \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{p} - \mathbf{k}|(\epsilon_\infty + 1)} < 0. \quad (40)$$

Здесь $\alpha^2 < 1$ — некоторый поправочный численный фактор [86].

Теперь нужно ещё учесть экранирование кулоновского взаимодействия двумерным газом электронов FeSe. Тогда в RPA-приближении⁷ получаем [86]

$$M_{\text{scr}}(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \approx -2\alpha^2 \frac{4\pi e^2}{\epsilon_\infty} \frac{1}{|\mathbf{p} - \mathbf{k}| + 4e^2 m / (\epsilon_\infty + 1)}. \quad (41)$$

В условиях эксперимента на FeSe/STO обратный радиус экранирования q_0 мал по сравнению с импульсом Ферми p_F , так что всегда справедливо неравенство

$$\frac{p_F}{q_0} = \frac{p_F(\epsilon_\infty + 1)}{e^2 m} \gg 1. \quad (42)$$

Вводя эффективный борковский радиус $a_B = (\epsilon_\infty + 1)/(e^2 m)$, неравенство (42) можно представить как $p_F a_B \gg 1$.

⁶ Фононы SLO (Surface Longitudinal Optical) — поверхностные продольные оптические фононы.

⁷ RPA (Random Phase Approximation) — приближение случайных фаз.

В приближении слабой связи линеаризованное уравнение для щели может теперь быть выражено в виде [86]

$$\Delta(\mathbf{p}) = -T \sum_m \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} M_{\text{scr}}(\mathbf{p} - \mathbf{k}) G(-\mathbf{k}) G(\mathbf{k}) \Delta(\mathbf{k}), \quad (43)$$

где произведение двух электронных функций Грина $G(-\mathbf{k}) G(\mathbf{k}) = [\varepsilon_m^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2]^{-1}$.

Отсюда после несколько громоздкого, но прямого анализа можно получить следующий результат для критической температуры T_c :

$$\begin{aligned} T_c(x) &\sim \frac{p_F^2}{2m} \exp\left(-\frac{1}{\alpha^2 \lambda(x)}\right) = \\ &= \frac{2}{m a_B^2} x^2 \exp\left(-\frac{1}{\alpha^2 \lambda(x)}\right), \end{aligned} \quad (44)$$

где введён безразмерный параметр $x = (p_F a_B)/2$, а

$$\lambda(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{du}{x \sin u + 1}. \quad (45)$$

Для наших оценок можно положить просто $\alpha^2 = 1$. Две безразмерные функции, $\lambda(x)$ и $t(x) = x^2 \exp(-1/\lambda(x))$, показаны на рис. 22. Максимум в $t(x)$ возникает вследствие конкуренции двух факторов: при заданном a_B критическая температура сначала возрастает с увеличением концентрации электронов x , а затем возрастание экранирования уменьшает эффективную константу связи.

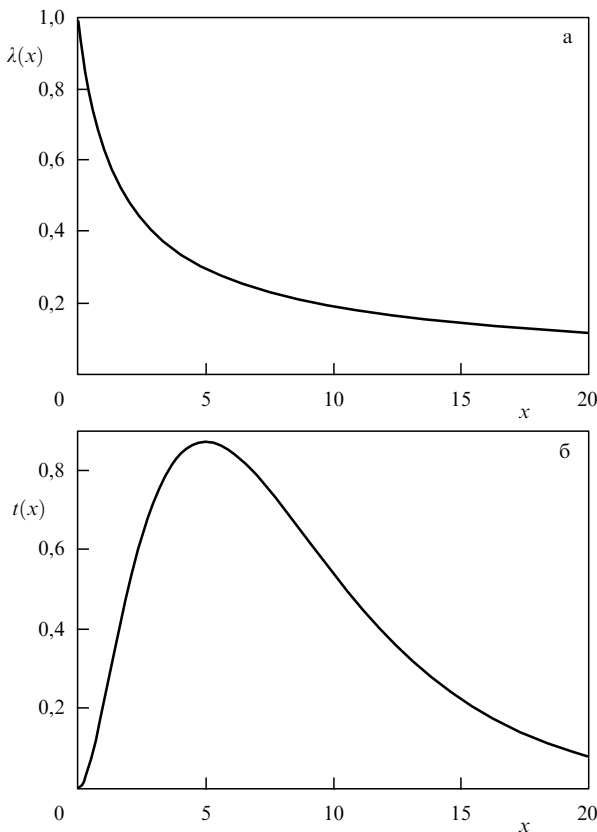


Рис. 22. Безразмерные функции, определяющие T_c в модели Горькова: (а) $\lambda(x)$, (б) $t(x) = x^2 \exp(-1/\lambda(x))$.

Прямые вычисления [86] показывают, что в этой модели воспроизводится и "теневая" зона в электронном спектре в окрестности точки М. Дело здесь в том, что из вида спаривательного взаимодействия (41) ясно, что в модели Горькова также имеется существенное возрастание взаимодействия на малых передаваемых импульсах. Эффективное взаимодействие сосредоточено в области импульсов внутри обратного радиуса экранирования q_0 , удовлетворяющего неравенству (42), следовательно, $q_0 \ll 1/a$, что вполне соответствует проведённым выше оценкам в модели с доминирующим рассеянием вперёд.

Проведём простейшую оценку максимального значения T_c , которое можно получить в этой модели. Возьмём $E_F = 60$ мэВ, что примерно соответствует данным ARPES-экспериментов. Максимум зависимости $t(x)$, как видно из рис. 22б, находится вблизи $x = 5$, что соответствует значению $\lambda(5) = 0,3$ (рис. 22а). Отсюда получаем $T_c \approx 0,03 \times 60$ мэВ ≈ 20 К. Таким образом, данный механизм сам по себе не может объяснить значения $T_c > 60$ К, наблюдавшиеся в экспериментах на FeSe/STO. Однако в комбинации с дополнительным спаривательным механизмом, обеспечивающим исходное значение $T_c \sim 8$ К в объёмном FeSe благодаря обычному электрон-фононному механизму спаривания или спариванию за счёт обмена антиферромагнитными флуктуациями, можно получить существенно большие значения T_c [86]. Например, если для спин-флуктуационного механизма воспользоваться оценкой $T_c \sim E_F \exp(-1/\lambda_{\text{sf}})$, то для $E_F = 60$ мэВ исходное значение T_c получается при $\lambda_{\text{sf}} = 0,23$. Тогда суммарная спаривательная константа $\lambda = \lambda_{\text{sf}} + \lambda(5) = 0,48$ (при едином факторе обрезания в куперовском канале константы связи просто суммируются), что даёт $T_c \approx 0,15 \times 60$ мэВ ≈ 90 К. В случае комбинации с обычным электрон-фононным механизмом можно оценить T_c по верхней кривой (соответствующей $\mu = 0$) на рис. 18б. Тогда принимая $\lambda_{\text{op}} = \lambda(5) = 0,3$, немедленно получим $T_c \approx 50$ К.

Вопрос о роли эффектов неадиабатичности в модели с доминирующим рассеянием вперёд проанализирован в недавней работе [85], где проведено прямое вычисление вершинных поправок для взаимодействия электронов с фононами при константе взаимодействия $|g(\mathbf{q})|^2 = g_0^2 N \delta_{\mathbf{q}}$. Оказалось, что в этой модели теорема Мигдала нарушается при любых значениях фактора Ω_0/E_F , который вообще не возникает как множитель при вершинных поправках. Однако вершинные поправки остаются малыми по параметру $\lambda_m = g_0^2/\Omega_0^2$, а, как отмечалось выше, для объяснения результатов экспериментов на FeSe/STO достаточно значений $\lambda_m \sim 0,15-0,20$.

Малые величины энергии Ферми E_F в электронной зоне вблизи точки М, наблюдающиеся в интеркалированных FeSe-системах и системах FeSe/STO (BTO), ведут ещё к одному важному следствию. Типичные значения сверхпроводящей щели при низких температурах, согласно ARPES-измерениям в этих системах, лежат в области $\Delta \sim 15-20$ мэВ (рис. 16). Соответственно, здесь возникают необычно большие значения отношения $\Delta/E_F \sim 0,25-0,30$, однозначно указывающие на то, что мы находимся в области так называемого кроссовера БКШ–Бозе [90, 91], при котором размер куперовских пар, определяемый длиной когерентности ξ , становится малым, приближаясь к межэлектронному расстоянию, когда $p_F \xi \sim \xi/a \sim 1$. Картина перехода в сверхпроводящее состояние и все оценки для физических величин типа

T_c в этой области заметно отличаются от таковых в теории слабой связи БКШ и являются более близкими к картине бозе-эйнштейновской конденсации компактных куперовских пар и соответствующим ей оценкам [90, 91].

Возникновение такой же ситуации ранее отмечалось в связи с некоторыми экспериментами на системе $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [92], а также для объёмного FeSe во внешнем магнитном поле [93].

С точки зрения теории, здесь требуется специальное рассмотрение [90, 91]. К сожалению, для многозонных в общем случае систем типа FeSe теоретическое описание кроссовера БКШ – Бозе до сих пор остаётся совершенно неразработанным. Мы можем указать только на недавнюю работу [94], но подробное обсуждение возникающих здесь возможностей выходит за рамки настоящего обзора.

5. Заключение

Основные выводы из проведённого выше рассмотрения можно сформулировать следующим образом. Целый ряд аспектов физики рассматриваемых систем достаточно хорошо понятен:

- электронный спектр интеркалированных FeSe- и FeSe/STO (ВТО)-систем существенно отличается от спектра систем на основе FeAs и объёмного FeSe. Имеются только электронные поверхности Ферми, окружающие точку М в зоне Бриллюэна. Дырочные поверхности Ферми "уходят" под уровень Ферми. Свойства нестинга поверхностей Ферми отсутствуют;

- значения температуры сверхпроводящего перехода T_c в интеркалированных системах хорошо коррелируют с величиной полной плотности состояний на уровне Ферми, получаемой в LDA-расчётах, независимо от микроскопической природы спаривания;

- куперовское спаривание, скорее всего, имеет обычную симметрию s-типа, спаривание s^\pm -типа исключено ввиду отсутствия дырочных поверхностей Ферми, а спаривание d-типа также представляется маловероятным;

- рекордно высокие значения T_c , наблюдающиеся в монослоях FeSe на STO (ВТО), по-видимому, обусловлены дополнительным спаривательным механизмом, возникающим вследствие взаимодействия с высокоэнергетическими оптическими фононами STO (ВТО) в геометрии "сэндвича" Гинзбурга. В этом случае реализуется своего рода "псевдоэкситонный" механизм спаривания.

Вместе с тем остаётся ещё много вопросов, которые требуют разрешения:

- пока не подтверждены данные о значениях $T_c \sim 100$ К, о которых сообщалось в работе [25];

- остаются неизвестными причины формирования необычно "мелких" электронных зон с чрезвычайно малыми значениями энергии Ферми в окрестности точек М. Возможно, это связано с недостаточным пониманием роли межэлектронных корреляций;

- данные по возможным фазам с магнитным упорядочением в интеркалированных FeSe-системах до сих пор являются достаточно неопределёнными. Практически ничего не известно о возможных типах магнитного упорядочения в плёнках FeSe/STO (ВТО);

- с теоретической точки зрения остаётся малопонятным, почему уменьшение числа поверхностей Ферми в FeSe-системах сопровождается заметным *возрастанием*

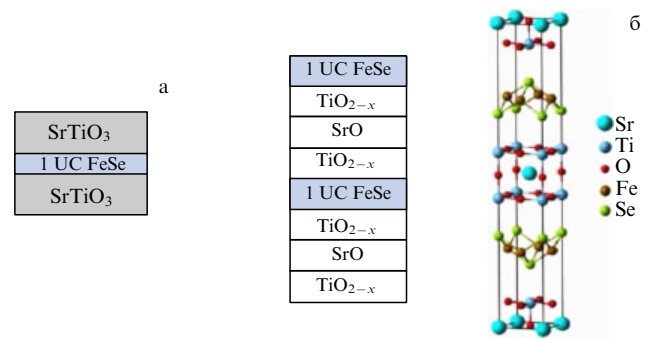


Рис. 23. Возможные сверхструктуры на основе FeSe/STO, в которых можно рассчитывать на повышение T_c [81]: (а) "сэндвич" Гинзбурга с двумя слоями STO, (б) многослойная сверхструктура.

T_c , в противоречии с общими соображениями, основанными на многозонной модели БКШ;

- практически отсутствуют серьёзные теоретические разработки возможных проявлений эффектов кроссовера БКШ – Бозе в рассматриваемых системах и их проявлений в экспериментах и формировании высоких значений T_c .

В завершение обсудим некоторые предложения по поводу возможных путей дальнейшего повышения T_c в монослоях FeSe на STO (или ВТО). Если принять точку зрения об определяющей роли взаимодействия с элементарными возбуждениями в подложке (наиболее вероятно — с оптическими фононами), то возникает естественная мысль о создании многослойных плёнок и сверхструктур, подобных представленным на рис. 23 [81]. В частности, структура, показанная на рис. 23а, непосредственно реализует "сэндвич" Гинзбурга именно в том виде, который предлагался в оригинальных работах [1–3]. Представляется очевидным, что наличие второго слоя SrTiO₃ (или аналогичного слоя BaTiO₃) приведёт к эффективному увеличению спаривательной константы связи за счёт взаимодействия с оптическими фононами в этом втором слое. Очевидным образом, наличие второго слоя STO будет служить и хорошей защитой проводящего слоя FeSe от внешних воздействий. Аналогичным образом, весьма перспективными представляются попытки создания объёмных сверхструктур (соединений), подобных показанным на рис. 23б. При всех технических проблемах, возникающих при попытках создания таких структур (или их аналогов), этот путь представляется очень перспективным. Не приходится сомневаться в том, что последнее слово в исследованиях высокотемпературной сверхпроводимости в монослоях FeSe и их возможных аналогах ещё не сказано.

Автор благодарен Э.З. Кучинскому и И.А. Некрасову за обсуждения ряда вопросов, затронутых в настоящем обзоре, а также за помощь при проведении некоторых численных расчётов.

Работа автора, включавшая в себя анализ различных механизмов куперовского спаривания в системе FeSe/STO, поддержана грантом РНФ 14-12-00502. Расчёты электронных спектров FeSe-систем выполнялись в рамках государственного контракта ФАНО 0389-2014-0001 при частичной поддержке грантом РФФИ 14-02-00065.

Дополнение при корректуре

За время, прошедшее с момента написания настоящего обзора, появился целый ряд новых экспериментальных и теоретических работ, посвящённых изучению рассматриваемых систем. Ниже приводятся ссылки и краткие комментарии по поводу некоторых из них.

В работе [95] изучались монослойные плёнки FeSe на STO для разных уровней электронного легирования, достигавшихся осаждением на их поверхность калия *in situ*. Наблюдалось резкое увеличение T_c , от 60 К до 75 К, сопровождавшееся переходом Лифшица с образованием небольшого *электронного* кармана поверхности Ферми в окрестности точки Г, что подтверждалось соответствующими данными по ARPES. Заметим, что такое влияние перехода Лифшица на T_c вполне соответствует качественным выводам теории многозонной сверхпроводимости, обсуждавшимся в нашем обзоре.

Важные результаты приведены в работе [96], где высокие значения $T_c \sim 65$ К были получены для монослоёв FeSe на 100-плоскости рутила TiO₂. Эти результаты показывают, что сегнетоэлектрические свойства SrTiO₃ (отсутствующие у TiO₂) не имеют отношения к повышению T_c в изучаемых системах и практически однозначно указывают на существенную роль взаимодействия с продольными оптическими фононами подложки, которые в TiO₂ практически такие же, как и в STO. Электронный спектр плёнок FeSe на TiO₂ оказался, по данным ARPES, практически таким же, как и в FeSe/STO, причём в этих экспериментах также уверенно наблюдалась "тенева" зона примерно на 100 мэВ ниже электронной зоны в точке М, аналогичная наблюдавшейся в работе [49] на FeSe/STO.

Проведённые в работе [97] эксперименты по электронной спектроскопии потерь энергии с высоким разрешением (High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS) подтвердили наличие сильного электрон-фононного взаимодействия на интерфейсе FeSe/STO, причём экспериментальная оценка его константы для взаимодействия с 92 мэВ оптическим фононом STO дала значения ~ 1 .

Теоретические результаты работ [49, 81, 84, 85] были критически пересмотрены в работе [98]. Однако качественный вывод о важной роли доминирующего рассеяния вперёд электронов монослоя FeSe на оптических фононах SrTiO₃ для повышения T_c в системе FeSe/STO остался в силе.

В работе [99] были проведены первопринципные расчёты электрон-фононного взаимодействия в системе FeSe/STO. Расчёты подтвердили заметное увеличение этого взаимодействия в области малых передаваемых импульсов. Однако полученные численные значения константы этого взаимодействия оказались недостаточными для объяснения экспериментально наблюдаемых высоких значений T_c . Впрочем, надо отметить, что расчёты электронного спектра FeSe/STO-системы проводились в [99] без учёта возможной роли межэлектронных корреляций, а полученные спектры сильно отличались от наблюдаемых в ARPES-экспериментах (отсутствие "мелкой" зоны). Поэтому и выводы о величине константы взаимодействия с оптическими фононами STO, сделанные в этой работе, могут оказаться весьма приближёнными.

Подход Горькова к объяснению сверхпроводимости в SrTiO₃ [88] был подвергнут критике в работах [100, 101].

В принципе эта критика может быть распространена и на работы [86, 87] по объяснению сверхпроводимости в системе FeSe/STO. В то же время использование в [86, 87] феноменологических значений диэлектрических проницаемостей на FeSe/STO-интерфейсе делает аргументацию работ [100, 101] не вполне применимой к данному случаю.

Наконец, упомянем появившийся недавно весьма подробный обзор экспериментов на интеркалированных системах типа $A_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [102].

Список литературы

1. Гинзбург В Л *УФН* **95** 91 (1968); Ginzburg V L *Contemp. Phys.* **9** 355 (1968)
2. Гинзбург В Л *УФН* **101** 185 (1970); Ginzburg V L *Sov. Phys. Usp.* **13** 335 (1970)
3. Гинзбург В Л *УФН* **118** 315 (1976); Ginzburg V L *Sov. Phys. Usp.* **19** 174 (1976)
4. Гинзбург В Л, Киржниц Д В (Ред.) *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости* (М.: Наука, 1977); Пер. на англ. яз.: Ginzburg V L, Kirzhnits D A (Eds) *High-Temperature Superconductivity* (New York: Consultants Bureau, 1982)
5. Садовский М В *УФН* **178** 1243 (2008); Sadovskii M V *Phys. Usp.* **51** 1201 (2008)
6. Ishida K, Nakai Y, Hosono H *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 062001 (2009)
7. Johnson D C *Adv. Phys.* **59** 83 (2010)
8. Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I *Rep. Prog. Phys.* **74** 124508 (2011)
9. Stewart G R *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589 (2011)
10. Kordyuk A A *ФHT* **38** 1119 (2012); *Low Temp. Phys.* **38** 888 (2012)
11. Mizuguchi Y, Takano Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 102001 (2010)
12. Sadovskii M V, Kuchinskii E Z, Nekrasov I A *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 3481 (2012)
13. Некрасов И А, Садовский М В *Письма в ЖЭТФ* **99** 687 (2014); Nekrasov I A, Sadovskii M V *JETP Lett.* **99** 598 (2014)
14. Bozovic I, Ahn C *Nature Phys.* **10** 892 (2014)
15. Vivanco H K, Rodriguez E E *J. Solid State Chem.* **242** 3 (2016); arXiv:1603.02334
16. Guo J et al. *Phys. Rev. B* **82** 180520(R) (2010)
17. Yan Y J et al. *Chin. Sci. Rep.* **2** 212 (2012)
18. Hatakeda T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 123705 (2013)
19. Burrard-Lucas M et al. *Nature Mater.* **12** 15 (2013)
20. Lu X F et al. *Nature Mater.* **14** 325 (2015)
21. Pachmayr U et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 293 (2015)
22. Lynn J W et al. *Phys. Rev. B* **92** 060510(R) (2015)
23. Nejdassattari F, Stadnik Z M *J. Alloys Comp.* **652** 470 (2015)
24. Wang Q-Y et al. *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402 (2012)
25. Ge J-F et al. *Nature Mater.* **14** 285 (2015)
26. Miyata Y et al. *Nature Mater.* **14** 775 (2015)
27. Zhou G et al. *Appl. Phys. Lett.* **108** 202603 (2016); arXiv:1512.01948
28. Peng R et al. *Nature Commun.* **5** 5044 (2014)
29. Ding H et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 067001 (2016); arXiv:1603.00999
30. Song C-L et al. *Phys. Rev. B* **84** 020503(R) (2011)
31. Liu X et al. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 183201 (2015)
32. Кучинский Е З, Садовский М В *Письма в ЖЭТФ* **91** 729 (2010); Kuchinskii E Z, Sadovskii M V *JETP Lett.* **91** 660 (2010)
33. Skornyakov S L et al. *Phys. Rev. B* **80** 092501 (2009)
34. Nekrasov I A, Pavlov N S, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **102** 30 (2015); *JETP Lett.* **102** 26 (2015)
35. Nekrasov I A, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **93** 182 (2011); *JETP Lett.* **93** 166 (2011)
36. Shein I R, Ivanovskii A L *Phys. Lett. A* **375** 1028 (2011)
37. Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **88** 155 (2008); *JETP Lett.* **88** 144 (2008)
38. Zhao L et al. *Phys. Rev. B* **83** 140508(R) (2011)
39. Nekrasov I A, Pavlov N S, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **97** 18 (2013); *JETP Lett.* **97** 15 (2013)
40. Nekrasov I A, Pavlov N S, Sadovskii M V *ЖЭТФ* **144** 1061 (2013); *JETP* **117** 926 (2013)
41. Nekrasov I A, Pavlov N S, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **95** 659 (2012); *JETP Lett.* **95** 581 (2012)

42. Nekrasov I A, Pavlov N S, Sadovskii M V *ЖЭТФ* **143** 713 (2013); *JETP* **116** 620 (2013)
43. Yi M et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 067003 (2013)
44. Niu X H et al. *Phys. Rev. B* **93** 054516 (2016)
45. Nekrasov I A, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **101** 50 (2015); Nekrasov I A, Sadovskii M V *JETP Lett.* **101** 47 (2015)
46. Niu X H et al. *Phys. Rev. B* **92** 060504(R) (2015)
47. Nekrasov I A, Pavlov N S, Sadovskii M V, Slobodchikov A A *ФHT* **42** 1137 (2016); *Low Temp. Phys.* **42** (10) (2016); arXiv:1605.02404
48. Liu D et al. *Nature Commun.* **3** 931 (2012)
49. Lee J J et al. *Nature* **515** 245 (2014)
50. Zhao L et al. *Nature Commun.* **7** 10608 (2016)
51. Fu H, Reich K V, Shklovskii B I *ЖЭТФ* **149** 530 (2016); *JETP* **122** 456 (2016)
52. Zhou Y, Mills A J *Phys. Rev. B* **93** 224506 (2016); arXiv:1603.02728
53. Chen M X, Agterberg D F, Weinert M, arXiv:1603.03841
54. Shaolong H et al. *Nature Mater.* **12** 605 (2013)
55. He J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 18501 (2014)
56. Mizuguchi Y et al. *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013 (2010)
57. Kuchinskii E Z, Nekrasov I A, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **91** 567 (2010); *JETP Lett.* **91** 518 (2010)
58. Miyata Y et al. *Nature Mater.* **14** 775 (2015)
59. Wen C H P et al. *Nature Commun.* **7** 10840 (2016)
60. Ye Z R et al., arXiv:1512.02526
61. Zheng F et al. *Phys. Rev. B* **93** 075428 (2016)
62. Shiogai J et al. *Nature Phys.* **12** 42 (2016)
63. Hanzawa K et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 3986 (2016); arXiv:1508.07689
64. Lei B et al. *Phys. Rev. Lett.* **116** 077002 (2016)
65. Barzykin V, Gor'kov L P *Письма в ЖЭТФ* **88** 142 (2008); *JETP Lett.* **88** 131 (2008)
66. Kuchinskii E Z, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **89** 176 (2009); *JETP Lett.* **89** 156 (2009)
67. Chen X et al. *Phys. Rev. B* **92** 224514 (2015)
68. Kuchinskii E Z, Sadovskii M V *Physica C* **470** S418 (2010)
69. Sato T et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 047002 (2009)
70. Sekiba Y et al. *New J. Phys.* **11** 025020 (2009)
71. Fan Q et al. *Nature Phys.* **11** 946 (2015)
72. van Benthem K, Elsässer C, French R H J. *Appl. Phys.* **90** 6156 (2001)
73. Müller K A, Burkard H *Phys. Rev. B* **19** 3593 (1979)
74. Koonce C S et al. *Phys. Rev.* **163** 380 (1967)
75. Lin X et al. *Phys. Rev. X* **3** 021002 (2013)
76. Allender D, Bray J, Bardeen J *Phys. Rev. B* **7** 1020 (1973)
77. Inkson J C, Anderson P W *Phys. Rev. B* **8** 4429 (1973)
78. Успенский Ю А, Жарков Г Ф *ЖЭТФ* **65** 2511 (1974); Uspenskii Yu A, Zharkov G F *Sov. Phys. JETP* **38** 1254 (1974)
79. Allender D, Bray J, Bardeen J *Phys. Rev. B* **8** 4433 (1973)
80. Choudhury N et al. *Phys. Rev. B* **77** 134111 (2008)
81. Lee D-H, arXiv:1508.02461
82. Danylenko O V et al. *Eur. Phys. J. B* **9** 201 (1999)
83. Kulić M L *AIP Conf. Proc.* **715** 75 (2004)
84. Rademaker L et al. *New J. Phys.* **18** 022001 (2016)
85. Wang Y et al. *Supercond. Sci. Technol.* **29** 054009 (2016); arXiv:1602.00656
86. Gor'kov L P *Phys. Rev. B* **93** 060507(R) (2016)
87. Gor'kov L P *Phys. Rev. B* **93** 054517 (2016)
88. Gor'kov L P *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 4646 (2016); arXiv:1508.00529
89. Wang S Q, Mahan G D *Phys. Rev. B* **6** 4517 (1972)
90. Nozières P, Schmitt-Rink S *J. Low. Temp. Phys.* **59** 195 (1985)
91. Randeria M, in *Bose–Einstein Condensation* (Eds A Griffin, D W Snoke, S Stringari) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995) p. 355
92. Lubashevsky Y et al. *Nature Phys.* **8** 309 (2012)
93. Kasahara S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 16309 (2014)
94. Chubukov A V, Eremin I, Efremov D V *Phys. Rev. B* **93** 174516 (2016); arXiv:1601.01678
95. Shi X et al., arXiv:1606.01470
96. Rebec S N et al., arXiv:1606.09358
97. Zhang S et al. *Phys. Rev. B* **94** 081116(R) (2016); arXiv:1605.06941
98. Kulić M L, Dolgov O V, arXiv:1607.00843
99. Wang Y et al. *Phys. Rev. B* **93** 134513 (2016); arXiv:1602.03288
100. Ruhman J, Lee P A, arXiv:1605.01737
101. Klimin S N et al., arXiv:1606.00644
102. Krzton-Maziopa A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **28** 293002 (2016)

High-temperature superconductivity in FeSe monolayers

M.V. Sadovskii

*Institute for Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Amundsena 106, 620016 Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: sadovski@iep.uran.ru*

*M.N. Mikheev Institute for Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. S. Kovalevskoi 18, 620290 Ekaterinburg, Russian Federation*

This paper reviews the basic experimental and theoretical aspects of high-temperature superconductivity in intercalated FeSe compounds and FeSe monolayer films on SrTiO₃ and similar substrates. The paper considers in detail the electronic structure of these systems, how it is calculated and how the calculated results compare with ARPES experiments. It emphasizes that the reviewed systems have qualitatively different electronic spectra from the typical well-studied FeAs superconductors and explores the implications of these difference for the theoretical description of how these spectra form. Possible mechanisms of Cooper pairing in FeSe monolayers are discussed and the associated problems are examined. Because FeSe monolayer films on SrTiO₃ are typical Ginzburg 'sandwiches', the possibility of increasing their T_c via 'excitonic' superconductivity mechanisms is considered. It is shown that while the classical version of this mechanism (as proposed for such systems by Allender, Bray and Bardeen) fails to explain the observed values of T_c , the situation changes when optical phonons in SrTiO₃ (of about 100 meV) are considered as 'excitons'. Considered are both the simplest possible model of T_c enhancement due to interaction with such phonons and more complex ones with dominant 'forward' scattering that explain successfully the increase in T_c compared to bulk FeSe and intercalated FeSe systems. Problems due to the antiadiabatic nature of this superconductivity mechanism are also discussed.

Keywords: high-temperature superconductivity, iron chalcogenides, electronic spectrum, excitonic mechanism, electron–phonon mechanism

PACS numbers: **74.20.−z**, **74.20.Fg**, **74.20.Mn**, **74.20.Rp**, **74.25.Jb**, **74.62.−c**, **74.70.−b**

Bibliography — 102 references

Received 14 April 2016, revised 8 June 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **186** (10) 1035–1057 (2016)

DOI: 10.3367/UFNr.2016.06.037825

Physics – Uspekhi **59** (10) (2016)

DOI: 10.3367/UFNe.2016.06.037825