

УДК 538.945

О.А. КОРДЮК

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України  
просп. Вернадського, 36, Київ, 03680, Україна

### ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРОВІДНИКИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Наукове повідомлення на засіданні Президії НАН України 11 липня 2012 року

---

*Відкриття нового класу надпровідників на основі заліза викликало величезний інтерес усієї наукової громадськості, а численні дослідження цих сполук швидко сформувавши один із найпріоритетніших світових напрямів у фізиці твердого тіла. Нові надпровідники надзвичайно перспективні для застосування як у надпровідних магнітах, так і в спінтроніці. Завдяки різноманіттю цих матеріалів, складній електронній структурі та їх властивостям вони стали вкрай цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень. Ця доповідь є спробою пояснити, чому ця тема є такою важливою, і розповісти про дослідження надпровідників на основі заліза в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.*

*Ключові слова: надпровідність, надпровідники на основі заліза, електронна структура, фотоелектронна спектроскопія.*

Нещодавнє відкриття нового класу надпровідників на основі заліза [1] (рис. 1) викликало величезний інтерес усієї наукової громадськості, а численні дослідження цих сполук швидко сформувавши один із найпріоритетніших світових напрямів у фізиці твердого тіла [2]. Це можна пояснити тим, що відкриття нових високотемпературних надпровідників зруйнувало «монополію» купратів і дало реальні надії на подальший прогрес у синтезі перспективних матеріалів із покращеними надпровідними властивостями і можливістю більш глибокого розуміння механізмів високотемпературної надпровідності.

Історія надпровідності розпочалася з Хейке Камерлінг-Оннеса, який 100 років тому зробив важливе відкриття. Він виявив, що електричний опір ртуті повністю зникає за температури нижче 4,2 К. Знадобилося 46 років, щоб зрозуміти природу цього явища. Так звана теорія БКШ (на честь Джона Бардіна, Леона Н.

Купера та Джона Р. Шріффера) пояснювала надпровідність за допомогою концепції спарювання електронів фононами. Слід зауважити, що ця теорія переконала більшість дослідників у тому, що неможливо досягти ефекту надпровідності за температури вище 25 К. Звісно, такий підхід значною мірою негативно вплинув на оцінювання перспективності практичного застосування надпровідників.

Проте надпровідники нині використовують у багатьох галузях промисловості. Світовий обсяг продажу надпровідних пристроїв становить близько 5 млрд євро і до 2020 р. має зрости втричі. При цьому, лівова частка цього ринку припадає на магніти, а серед них домінують магнітні резонансні томографи (МРТ) та магніти для виконання досліджень (ЯМР, прискорювачі й токамаки). Однак, слід зазначити, що такі застосування сьогодні вже досягли обмежень, які накладають властивості традиційних надпровідників.

Наведемо кілька прикладів. У Великому адронному колайдері задіяно 10 000 надпро-

відних магнітів та 1200 т надпровідного кабелю з NbTi. Обмеження в енергії адронів визначається критичним магнітним полем. У Міжнародному експериментальному термоядерному реакторі (International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER), найдорожчому науковому проєкті всіх часів (16 млрд євро), використовують близько 600 т Nb<sub>3</sub>Sn і таку ж кількість NbTi. Однак відомо, що під час будівництва ITER виникають проблеми, пов'язані передусім із низькими магнітними характеристиками цих надпровідників.

Отже, у нових матеріалах є нагальна потреба, і ще донедавна певною заміною традиційним надпровідникам у магнітах вважали високотемпературні надпровідники (ВТНП) на основі міді — ВТНП купратів, які у 1986 р. відкрили Й.Г. Беднорц та К.А. Мюллер [3].

Зважаючи на ліміт теорії БКШ — 25 К, це відкриття виявилось вибуховим. Багато хто пам'ятає той безпрецедентний ажіотаж, який викликала ця подія. У той час усі вважали, що досить швидко вдасться зрозуміти механізм високотемпературної надпровідності та підвищити критичну температуру до кімнатної, а також мріяли, що невдовзі всі великі міста світу стануть надпровідними.

Як відомо, надії на бурхливий прогрес у галузі ВТНП не справдилися. Проте такі дослідження мали багато значущих і позитивних наслідків (наприклад, вони значною мірою стимулювали розвиток експериментальної техніки), але загальноприйнятної теорії ВТНП, такої як БКШ, немає й досі. Чи краще сказати, що немає теорії, яка б уможливила створення нових надпровідників з вищими критичними температурами ( $T_c$ ). Причиною цього є складні електронні властивості. Також «не пішли» і багато, здавалося б, очевидних застосувань ВТНП. Зокрема, використанню їх у магнітах заважає сильно анізотропна густина критичного струму, через що важко створити потрібну конфігурацію котушки.

Виявилось, що для розуміння механізму надпровідності потрібно насамперед розплутати електронну структуру купратів і основ-

ним експериментальним методом на цьому шляху став метод фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділенням (angle-resolved photoemission spectroscopy — ARPES) [4].

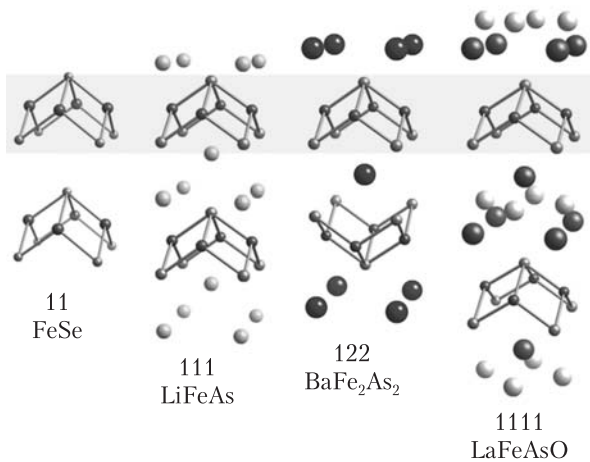
Фотоелектронна спектроскопія в Україні має довгу історію. Петро Григорович Борзяк ще у 50-х роках заклав основи вивчення фотоелектронної емісії напівпровідників. А мій учитель, Володимир Володимирович Немошкаленко, — один із фундаторів використання рентгенівської та фотоелектронної спектроскопії для дослідження електронної структури твердих тіл, був також засновником школи зонних розрахунків у Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Ідейно, ARPES є дуже простим методом — це фотоэффект плюс аналізатор. Електрони, які світло вибиває з монокристалічного зразка, аналізують за допомогою електронного аналізатора. Кут вильоту електронів визначається їхнім імпульсом у кристалі, аналізатор дає розгортку по енергії, отже маємо у вихідному вікні двовимірне зображення густини електронних станів. Щоб рухати це вікно в імпульсному просторі й отримувати повний спектр, потрібен маніпулятор, що повертає зразок. Зрозуміло, що і аналізатор, і маніпулятор мають бути надзвичайно прецизійними, тому ціна такого сучасного приладу становить близько 1 млн євро.

Однак є ще один необхідний елемент — синхротронне випромінювання. Як не дивно, саме використання синхротронів робить ARPES-експеримент доступнішим для українських науковців, тому що синхротронний час розподіляють за якістю поданих проєктів. Тож маємо цікавий випадок — експериментатори можуть ефективно працювати в галузі фізики твердого тіла, маючи за душею лише ідеї та досвід.

Отже, сучасний ARPES дає можливість визначати електронні спектри кристалів із високою точністю, достатньою як для розрахунків їхніх магніто-електронних властивостей, так і для розшифрування механізмів міжелектронної взаємодії.

Головним нашим результатом з вивчення купратів стало доведення магнітної природи



**Рис. 1.** Кристалічні структури основних сімейств надпровідників на основі заліза

надпровідності [5, 6]. Ми показали, що структура електронного спектра (що вимірюють ARPESom) повністю визначається спектром спінових флуктуацій (що вимірюють методом непружного розсіювання нейтронів).

Звичайно, цей результат було отримано не на порожньому місці, йому передували 8 років наших досліджень електронної структури купратів. Зокрема, було розплатано електронну структуру та доведено, що її можна добре описати зонними розрахунками [7, 8]; показано, що структура цих спектрів не може визначатися взаємодією електронів з фононами, а скоріше з магнонами [9, 10]; показано, що псевдощільина є наслідком формування хвиль спінової густини, що зменшує температуру надпровідного переходу [11].

Однак найбільш значущим наслідком наших досліджень купратів [4, 6] стала впевненість в тому, що саме електронна структура відіграє вирішальну роль у всіх електронних властивостях ВТНП — вона визначає формування і електронного, і магнітного спектрів, а також нестабільностей електронної підсистеми, таких як спінове впорядкування та надпровідність.

Отже, електрони в купратах стають надпровідними без сторонньої допомоги, без

фононів, але для того, щоб зрозуміти, який із механізмів спарювання має місце у цьому процесі, бажано було би мати високотемпературні надпровідники з іншою електронною структурою.

І от нещодавно, у 2008 р., група японських дослідників під керівництвом Хидео Хосоно (Hideo Hosono) відкрила [1] новий клас високотемпературних надпровідників на основі заліза, так звані «феропніктиди». За короткий час у дослідженнях надпровідності залізна доба змінила мідну: майже всі дослідники надпровідності переключилися на нові матеріали.

Резонанс, викликаний цим відкриттям у науковій спільноті, дуже нагадує ситуацію, що склалася з відкриттям ВТНП-купратів. Тут показовою є кількість цитувань. Якщо роботу Й.Г. Беднорца та К.А. Мюллера 1986 р. [3] сьогодні процитовано більш як 10 000 разів, то робота Х. Хосоно 2008 р. [1] вже має понад 3 000 цитувань.

Таким чином, саме з погляду магнітного застосування ці матеріали є дуже цікавими, оскільки демонструють надзвичайно високі значення критичного магнітного поля за досить ізотропної густини критичного струму [12]. Критична температура в них є поки що меншою, ніж у купратів (56 проти 140 К), але для практичного використання ця різниця не дуже принципова. Крім того, це тільки початок вивчення цих матеріалів, і є реальна надія на підвищення найближчим часом критичної температури.

Однак, не лише широкі перспективи застосування роблять залізні надпровідники такими цікавими для дослідників, а насамперед їхня складна фізика та різноманіття — вони вже налічують 6 основних сімейств і кілька десятків сполук.

Складна фізика — це складна електронна структура і складні фізичні властивості, що з неї випливають: магнітне впорядкування, незвичайна надпровідність та їх співіснування, багаті фазові діаграми [2].

Не дивлячись на різноманіття сполук високотемпературних надпровідників на основі заліза, магнітне впорядкування, провід-

ність та надпровідність відбуваються у залізо-пніктидному шарі (виділено на рис. 1), й електронна структура є спільною для всіх представників цього класу. Це означає, що є 5 зон провідності (на відміну від однієї у купратах), сформованих електронами заліза, і ці зони формують здебільшого 5 фермі-поверхонь (рис. 2). Однак ці поверхні, навіть їх топологія, можуть швидко змінюватися під дією таких факторів, як тиск чи зарядове допування, що й призводить до складних фазових діаграм. Загалом таку електронну структуру можна добре описати зонними розрахунками (у термінах кількості та симетрії зон), але щоб відстежити ці критичні малі зміни, потрібен експеримент.

Наприклад, система 122,  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  (BKFA). Розрахунки дають поверхню Фермі з трьома дірковими «кишенями» у центрі зони Брілюена та двома електронними – в кутах (рис. 2б). Таку фермі-поверхню одразу ж було покладено в основу багатьох теорій та «підтверджено» низкою експериментів. Ми показали [13], що реальна поверхня Фермі є зовсім іншою. Хоча вона й є наслідком тієї ж самої зонної структури (рис. 3), але зони дещо зсунуті [2].

Інший приклад –  $\text{LiFeAs}$ . Тут топологія експериментальної поверхні не змінилася, але змінилися розміри, порушивши умови для виникнення спінового впорядкування, що пояснює відсутність магнетизму у цьому матеріалі [14, 15]. Також дві центральні поверхні практично зникли.

Останнє спостереження корелює з BKFA, де також максимум  $T_c$  спостерігають для кристалів із гранично малими поверхнями Фермі. Виявилось [2], що всі відомі залізні надпровідники слідує цьому емпіричному правилу: максимальну схильність до надпровідності демонструють виключно системи з гранично малими поверхнями Фермі певної симетрії.

Звідси стає зрозумілим, що  $T_c$  не корелює безпосередньо з густиною станів, оскільки стехіометричний  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  має вищу за BKFA густину станів, але його  $T_c$  становить усього 4 K. Також видно, що діркове допування

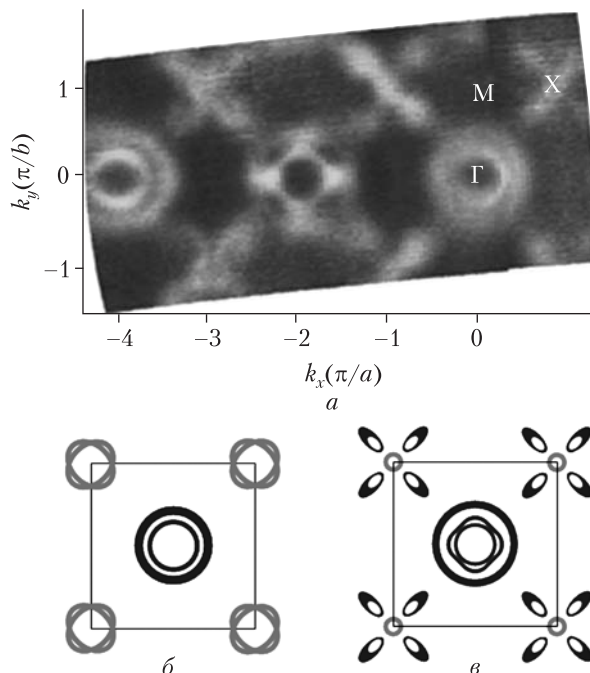


Рис. 2. Поверхні Фермі оптимально допованого BKFA ( $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ): ARPES-експеримент (а) та розрахунок (б)

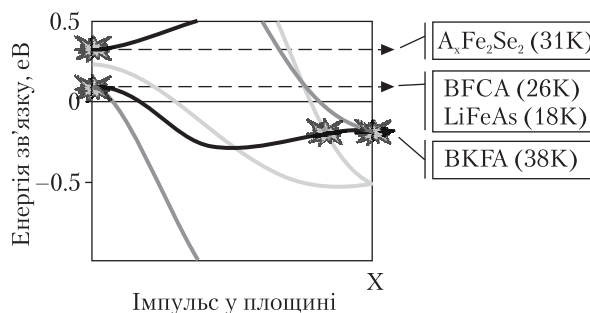
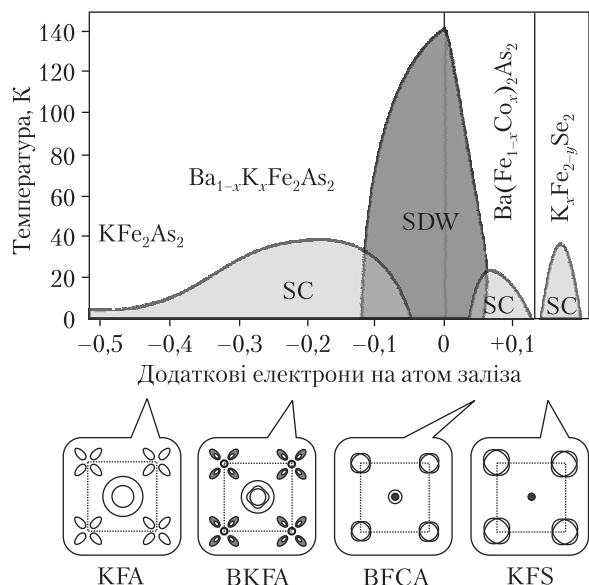


Рис. 3. Узагальнена електронна структура надпровідників на основі заліза. У сполуках з найбільшими критичними температурами рівень Фермі проходить через верх або низ відповідної зони

$\text{KFe}_2\text{As}_2$  або  $\text{LiFeAs}$  має призвести до схожій з BKFA пелюсткової топології, але зі значно більшою густиною станів, що має істотно підвищити  $T_c$ .

Отже, складна електронна структура ферропніктидів нагадує конструктор, де різними чинниками (тиском, зарядовим та ізовалентним допуванням) можна дещо деформувати



**Рис. 4.** Узагальнена фазова діаграма надпровідників на основі заліза (феропніктидів та ферохалькогенідів) і поверхні Фермі (знизу) для відповідних сполук

базову електронну структуру і дивитися, що з цього вийде. А відбувається наступне. Кожного разу, коли рівень Фермі потрапляє на верх чи низ зони (рис. 3), що спричиняє топологічний перехід поверхні Фермі, так званий перехід Ліфшиця, спостерігається максимум критичної температури (рис. 4). Слід зазначити, що це працює тільки для зон з певним орбітальним характером ( $d_{xz}/d_{yz}$ ), а зони з характером  $d_{xy}$  виявляються неважливими для надпровідності [16].

Таким чином, механізм надпровідного спарювання у залізних надпровідниках залишається поки що нез'ясованим, але можна стверджувати, що електронна структура в них, як і в купратах, є визначальною: максимальну схильність до надпровідності демонструють виключно системи з гранично малими (близькими до топологічного переходу) поверхнями Фермі певної симетрії. Саме складність електронної структури цих матеріалів дала змогу виявити зазначену кореляцію та вказати шлях до збільшення  $T_c$ .

Отже, вивчення надпровідників на основі заліза є одним із найпріоритетніших напрямів світових досліджень, адже вони пропо-

нують нову цікаву фізику і мають реальні перспективи практичного застосування. Завдяки ефективним експериментальним та теоретичним роботам з вивчення електронної структури українські науковці знаходяться на передньому краї досліджень у цій галузі. Однак слід розвивати й інші напрями досліджень феропніктидів в Україні, зокрема магнітно-транспортних властивостей, з огляду на можливі практичні застосування. Також потрібно, спираючись на український матеріалознавчий досвід, налагодити в Україні виробництво придатних для досліджень монокристалів та плівок залізних надпровідників. Важливою є координація досліджень з вивчення залізних надпровідників в Україні з подальшим розвитком міжнародного співробітництва.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kamihara Y. et al. Iron-based layered superconductor  $La[O_{1-x}F_x]FeAs$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — V. 130. — P. 3296–3297.
2. Kordyuk A.A. Iron based superconductors: magnetism, superconductivity and electronic structure (Review Article) // Low Temp. Phys. — 2012. — V. 38. — P. 1119–1134.
3. Bednorz J.G., Müller K.A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Phys. B. — 1986. — V. 64. — P. 189–193.
4. Kordyuk A.A., Borisenko S.V. ARPES on high-temperature superconductors: simplicity vs. complexity (Review Article) // Low Temp. Phys. — 2006. — V. 32. — P. 298–304.
5. Dahm T., Hinkov V., Borisenko S.V. et al. Strength of the Spin-Fluctuation-Mediated Pairing Interaction in a High-Temperature Superconductor // Nature Phys. — 2009. — V. 5. — P. 217.
6. Kordyuk A.A., Zabolotnyy V.B., Evtushinsky D.V. et al. An ARPES view on the high- $T_c$  problem: Phonons vs. spin-fluctuations // Eur. Phys. J. Special Topics. — 2010. — V. 188. — P. 153–162.
7. Kordyuk A.A., Borisenko S.V., Kim T.K. et al. Origin of the peak-dip-hump line shape in the superconducting-state ( $\pi,0$ ) photoemission spectra of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  // Phys. Rev. Lett. — 2002. — V. 89. — P. 077003.
8. Kordyuk A.A., Borisenko S.V., Knupfer M., Fink J. Measuring the gap in angle-resolved photoemission experiments on cuprates // Phys. Rev. B. — 2003. — V. 67. — P. 064504.
9. Kordyuk A.A., Borisenko S.V., Koitzsch A. et al. Manifestation of the magnetic resonance mode in the nodal

- quasiparticle lifetime in superconducting cuprates // Phys. Rev. Lett. — 2004. — V. 92. — P. 257006.
10. Kordyuk A.A., Borisenko S.V., Zabolotnyy V.B. et al. Constituents of the quasiparticle spectrum along the nodal direction of high- $T_c$  cuprates // Phys. Rev. Lett. — 2006. — V. 97. — P. 017002.
  11. Kordyuk A.A., Borisenko S.V., Zabolotnyy V.B. et al. Nonmonotonic pseudogap in high- $T_c$  cuprates // Phys. Rev. B. — 2009. — V. 79. — P. 020504.
  12. Moll P.J.W., Puzniak R., Balakirev F. et al. High magnetic-field scales and critical currents in SmFeAs(O, F) crystals // Nature Materials. — 2010. — V. 9. — P. 628–630.
  13. Zabolotnyy V.B., Inosov D.S., Evtushinsky D.V. et al. ( $\pi$ ,  $\pi$ ) electronic order in iron arsenide superconductors // Nature. — 2009. — V. 457. — P. 569.
  14. Borisenko S.V., Zabolotnyy V.B., Evtushinsky D.V. et al. Superconductivity without nesting in LiFeAs // Phys. Rev. Lett. — 2010. — V. 105. — P. 067002.
  15. Kordyuk A.A., Zabolotnyy V.B., Evtushinsky D.V. et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy of superconducting LiFeAs: evidence for strong electron-phonon coupling // Phys. Rev. B. — 2011. — V. 83. — P. 134513.
  16. Доповідь: [http://www.nas.gov.ua/OrgStructure/SFT-MN/VFA/Documents/Kordyuk\\_NANU\\_PreS.pdf](http://www.nas.gov.ua/OrgStructure/SFT-MN/VFA/Documents/Kordyuk_NANU_PreS.pdf).

*А.А. Кордюк*

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова  
Национальной академии наук Украины  
бул. Вернадского, 36, Киев, 03680, Украина

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ  
СВЕРХПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА:  
ИССЛЕДОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Недавнее открытие нового класса сверхпроводников на основе железа вызвало огромный интерес всей научной общественности, а многочисленные исследования этих соединений быстро сформировали одно из самых приоритетных направлений в физике твердого

тела. Новые сверхпроводники являются чрезвычайно перспективными для применения как в сверхпроводящих магнитах, так и в спинтронике. Вследствие многообразия этих материалов, сложной электронной структуры и их свойств они стали крайне интересными объектами для фундаментальных исследований. Этот доклад является попыткой объяснить, почему эта тема так важна, и рассказать об исследованиях сверхпроводников на основе железа в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины.

*Ключевые слова: сверхпроводимость, сверхпроводники на основе железа, электронная структура, фотоэлектронная спектроскопия.*

*A.A. Kordyuk*

Kurdjumov Institute of Metal Physics  
of National Academy of Sciences of Ukraine  
36 Vernadsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine

**IRON BASED HIGH TEMPERATURE  
SUPERCONDUCTORS:  
PROSPECTS AND RESEARCH**

Recent discovery of a new class of iron based superconductor has caused a great interest of the scientific community, and numerous studies of these compounds have formed one of the highest-priority directions in condensed matter research. The new superconductors are very promising for applications in superconducting magnets as well as in spintronics. But, first of all, as a consequence of their diversity and complex electronic structure and properties, these materials are very interesting for fundamental research. This report is both an attempt to explain why this topic is so important and an opportunity to report the results of study of these materials in Kurdjumov Institute of Metal Physics of NAS of Ukraine.

*Keywords: superconductivity, iron based superconductors, electronic structure, photoemission spectroscopy.*