

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П. Н. Лебедева

Российская академия наук

На правах рукописи

КУЗЬМИЧЕВА ТАТЬЯНА ЕВГЕНЬЕВНА

Андреевская спектроскопия сверхпроводящих оксипниктидов железа

Специальность — 01.04.07
физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
В. М. Пудалов

Москва — 2014 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МНОГОЗОННЫХ ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИПНИКТИДОВ.....	12
§ 1.1. Кристаллическая структура и строение энергетических зон оксипниктидов.....	12
§ 1.2. Теоретические модели многоцелевой сверхпроводимости и их экспериментальное обоснование.....	22
§ 1.3. Экспериментальные исследования двухцелевой сверхпроводимости в соединениях $LnO_{1-x}F_xFeAs$ ($Ln =$ лантаноид).....	34
Глава 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И АНАЛИЗА ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ КОНТАКТОВ НА МИКРОТРЕЩИНЕ В СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ОБРАЗЦАХ.....	50
§ 2.1. Быстродействующая цифровая установка для записи $I(V)$ - и $dI(V)/dV$ -характеристик.....	50
§ 2.2. Методика приготовления контактов на микротрещине в сверхпроводниковых образцах и анализ метода измерений.....	56
§ 2.3. Экспериментальные методы: андреевская и внутренняя андреевская спектроскопия.....	63
§ 2.4. Определение вида анизотропии сверхпроводящей щели по асимметрии особенностей на спектрах динамической проводимости SnS-андреевских контактов.....	70
§ 2.5. Основные характеристики использованных в работе образцов.....	81
Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ $LaO_{1-x}F_xFeAs$, $GdO_{1-\delta}FeAs$, $GdO_{1-x}F_xFeAs$, $CeO_{1-x}F_xFeAs$, $Sm_{1-x}Th_xOFeAs$ С ПОМОЩЬЮ АНДРЕЕВСКОЙ И ВНУТРЕННЕЙ АНДРЕЕВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	87
§ 3.1. Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $GdO_{1-\delta}FeAs$, $GdO_{1-x}F_xFeAs$. Влияние температуры на форму спектров андреевских контактов.....	87

§ 3.2. <i>Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $LaO_{1-x}F_xFeAs$. Влияние температуры на форму спектров андреевских контактов.....</i>	102
§ 3.3. <i>Определение сверхпроводящих щелей в оптимально допированных поликристаллических образцах $Sm_{1-x}Th_xOFeAs$.....</i>	111
§ 3.4. <i>Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $Sm_{1-x}Th_xOFeAs$ с $T_C \leq 45$ К. Влияние температуры на форму спектров андреевских контактов.....</i>	118
§ 3.5. <i>Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $CeO_{1-x}F_xFeAs$.....</i>	127
Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА, ДОПИРОВАНИЯ И ОБРАЗУЮЩЕГО ЛАНТАНОИДА НА ПАРАМЕТРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ ОКСИПНИКТИДОВ $LaO_{1-x}F_xFeAs$, $GdO_{1-\delta}FeAs$, $GdO_{1-x}F_xFeAs$, $Sm_{1-x}Th_xOFeAs$, $CeO_{1-x}F_xFeAs$	129
§ 4.1. <i>Зависимость сверхпроводящих щелей и характеристических отношений от T_C для оксипниктидов на основе La, Gd, Sm и Ce. Сравнение результатов с данными, полученными другими группами</i>	129
§ 4.2. <i>Сравнение зависимостей большой и малой сверхпроводящих щелей от температуры для оксипниктидов на основе La, Gd и Sm. Сопоставление $\Delta_{L,S}(T)$ с двухщелевой моделью Москаленко и Сула.....</i>	135
§ 4.3. <i>Определение относительных констант электрон-бозонного взаимодействия λ из эксперимента. Зависимость λ от критической температуры для оксипниктидов на основе La, Gd и Sm. Косвенное определение типа симметрии Δ_L.....</i>	138
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	144
БЛАГОДАРНОСТИ	145
ЛИТЕРАТУРА	146

Введение

Одним из ключевых, но весьма неожиданных событий в истории физики твердого тела стало создание группой Хосоно в 2008 году высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) на основе железа — оксипниктида $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [1]. Магнетизм подавляет сверхпроводимость, поэтому материаловеды никогда всерьез не рассматривали возможность построения сверхпроводниковой структуры, содержащей атомы железа. Так, синтезированный двумя годами ранее LaOFeP [2] остался без внимания: его критическая температура оказалась невысока, всего 4.5 К. Однако, известие о том, что $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ переходит в сверхпроводящее состояние при $T_C = 26$ К [1] произвело настоящий «бум», сравнимый с открытием ВТСП-купратов: появилось множество теоретических и экспериментальных работ по всестороннему изучению свойств оксиарсенида железа на основе лантана. Вскоре были синтезированы аналогичные оксипниктиды на основе практически всех редкоземельных металлов, а семейство в целом стали обозначать последовательностью коэффициентов стехиометрической формулы — «1111».

По своей структуре 1111-материалы квазидвумерны и схожи с купратами: их элементарная ячейка представляет собой стопку сверхпроводящих слоев (Fe-As), чередующихся в *c*-направлении со спейсерами — несверхпроводящими блоками оксидов (Ln-O). Путем изменения структуры спейсеров было синтезировано еще четыре семейства пниктидов [3–6], сравнимых по количеству соединений с классом купратов: система 122 вида $A\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ с $T_C \sim 40$ К [7] (где $A = \text{Ba}, \text{K}, \text{Sr}$; Pn — пниктид;), система 111 — $A'\text{FeAs}$ [8] ($A' = \text{Li}, \text{Na}$; $T_C \sim 17$ К), перовскито-подобные $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)\text{Fe}_2\text{As}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ [9,10], а также недавно созданные 112-материалы $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeAs}_2$ [11,12] с максимальными критическими температурами $T_C \approx 43$ К [13]. Вскоре было найдено объяснение сверхпроводимости в присутствии атомов железа: оказалось, что допирование или внешнее давление разрушают дальний магнитный порядок [14,15].

Несмотря на достаточно ярко выраженную слоистость и анизотропию физических свойств, электронная подсистема железосодержащих сверхпроводников, в отличие от купратов, менее двумерна, т.к. высота блоков Fe-As превосходит толщину CuO_2 слоя, а расстояния между сверхпроводящими блоками в железосодержащих сверхпроводниках значительно меньше, чем подобный промежуток в купратах. Этот факт можно назвать одной из причин того [16], что максимальная зафиксированная критическая температура железосодержащих сверхпроводников $T_C \approx 57.5$ К [17] достаточно высока, но не достигает уровня купратов.

Существенное отличие от купратов заключается в многозонном характере недавно открытой сверхпроводимости. Зонные расчеты показали [3–6,18], что в пниктидах сосуществуют электронные и дырочные квазидвумерные зоны, а поверхности Ферми состоят из слабо гофрированных вдоль c -направления цилиндров, располагающихся около точек Γ и M . Исключением является семейство 122, для которого анизотропия листов поверхности Ферми вдоль оси c достаточно велика. При температурах ниже T_C в железосодержащих пниктидах могут образовываться несколько сверхпроводящих конденсатов.

Сегодня, несмотря на то что с момента открытия «железной» сверхпроводимости прошло восемь лет, многие ее аспекты остаются неясными. До сих пор не установилось единое мнение о механизме сверхпроводимости, количестве и типах симметрии параметров порядка. Теоретические исследования природы сверхпроводимости пниктидов пока далеки от завершения. Вопреки наблюдению сильного изотопического эффекта на атомах железа [19], в одной из ранних теоретических работ было показано [20], что высокотемпературная сверхпроводимость ферропниктидов не может быть основана исключительно на электрон-фононном взаимодействии: оно, хоть и играет важную роль, не позволяет [20] воспроизвести наблюдаемые значения T_C в рамках теории Элиашберга [21]. Принимая во внимание конгруэнтность электронных и дырочных листов поверхности Ферми вдоль Γ - M -направления (нестинг), близость антиферромагнитного состояния [14,15,18], а также появление пика динамической спиновой восприимчивости («магнитного резонанса»), наблюдаемого экспериментально [14], Мазин и др. [22] предложили теоретическое объяснение механизма сверхпроводимости в железосодержащих соединениях посредством спаривания на спиновых флуктуациях и введения знакопеременного (в различных зонах) параметра порядка — т.н. s^\pm -модель. В простейшем случае эта модель рассматривает два изотропных параметра порядка, в электронной и дырочной зоне, одинаковых по амплитуде, но находящихся в противофазе (т.е. формально имеющие противоположные знаки); энергия магнитного резонанса при этом не превышает удвоенной амплитуды щели $E_{\text{res}} \leq 2\Delta$. Впоследствии от первоначальной s^\pm -модели пришлось отказаться: были предложены спин-флуктуационные механизмы сверхпроводимости для систем с различными по амплитуде и анизотропными в k -пространстве параметрами порядка [18,23], а также для однозонных железосодержащих сверхпроводников [24,25].

Альтернативная теория двухщелевого сверхпроводящего состояния железосодержащих пниктидов и халькогенидов основана на взаимодействии посредством орбитальных флуктуаций [26]. Эта модель позволяет успешно объяснить

сверхпроводимость новых материалов в рамках знакопостоянного параметра порядка (s^{++} -тип симметрии), при этом для магнитного резонанса выполняется условие $E_{\text{res}} > 2\Delta$. Тем не менее, в обеих конкурирующих теориях [22,26] не отрицается важность электрон-фононного спаривания, определяющего внутризонное взаимодействие в каждом из сверхпроводящих конденсатов. В работе [27] было показано, что T_C железосодержащих сверхпроводников различных семейств напрямую связана с плотностью состояний на уровне Ферми, вариация которой может быть вызвана допированием, давлением и модификацией химического состава спейсеров. Подобное удаленное допирование (δ -допирование) сверхпроводящих блоков успешно применяется для оптимизации свойств ВТСП-купратов.

Очевидно, что ключевую роль в определении механизма сверхпроводимости играет точность измерения важнейших энергетических параметров пниктидов — сверхпроводящих щелей и энергии магнитного резонанса. Однако, существующие экспериментальные данные крайне противоречивы. Исследователи сталкиваются с рядом трудностей. Большинство традиционных методов определения параметров порядка — измерение теплоемкости, лондоновской глубины проникновения и ядерного магнитного резонанса — подразумевают обработку экспериментальных данных с помощью моделей, не учитывающих, в основном, анизотропию транспортных и сверхпроводящих свойств пниктидов (по оценкам, достигающую порядка величины), поэтому чаще дающих эффективные величины энергетических параметров, усредненные по всему объему образца, что может существенно влиять на результат. В частности, до сих пор не отработан метод синтеза монокристаллов соединений 1111 достаточно больших размеров, поэтому большинство измерений свойств оксипниктидов ведется на поликристаллах. Все это является причиной низкой разрешающей способности нелокальных методов, а полученные величины щелей часто оказываются заниженными. Широко применяемые локальные методики, например, спектроскопия точечных контактов, сканирующая туннельная микроскопия, а также фотоэмиссия с угловым разрешением, основаны на исследовании поверхностных свойств образца, которые могут отличаться от объемных свойств. Кроме того, на результат влияют поверхностные дефекты. Например, влияние поверхностных состояний в 122-материалах настолько сильно, что затрудняет интерпретацию щелевой структуры [28]. В случае слоистых оксипниктидов, сильная анизотропия которых позволяет раскалывать их вдоль ab -направления (по границе между Fe-As и Ln-O слоями), поверхность образца оказывается заряженной [29]. Отсутствие поверхностных зарядов присуще только семейству $(\text{Li,Na})\text{FeAs}$, что должно было бы сделать эту систему (111)

главным объектом исследований для поверхностных методик. Но и тут не обошлось без принципиальных сложностей: из-за наличия атомов щелочных металлов сверхпроводники системы 111 чрезвычайно химически активны и быстро деградируют в присутствии кислорода и следов воды.

Основной задачей настоящей работы являлось экспериментальное исследование особенностей сверхпроводящего состояния оксипниктидов железа (семейства 1111) LaO(F)FeAs , GdO(F)FeAs , Sm(Th)OFeAs и CeO(F)FeAs с помощью методик, локально определяющих величины сверхпроводящих щелей в объеме материала с высокой точностью. Мы использовали андреевскую и внутреннюю андреевскую спектроскопию (основанную на эффекте внутренних многократных андреевских отражений, типичному для слоистых сверхпроводников и аналогичному внутреннему эффекту Джозефсона [30]) для определения величин и температурных зависимостей параметров порядка $\Delta_{L,S}$, характеристических отношений теории БКШ $2\Delta_{L,S}/k_B T_C$, оценки силы внутризонного и межзонного взаимодействия и сравнения сверхпроводящих свойств оксипниктидов в широком интервале критических температур T_C .

Конкретные задачи диссертационной работы:

1. проверка применимости техники “break-junction” (создания контактов на микротрещине) для реализации андреевской и внутренней андреевской спектроскопии на поликристаллических образцах слоистых соединений семейства 1111 и наличия эффекта *внутренних* многократных андреевских отражений в стопочных контактах в оксипниктидах на основе различных лантаноидов;
2. определение количества, величин и типа симметрии сверхпроводящих параметров порядка;
3. измерение температурных зависимостей сверхпроводящих щелей Δ_L и Δ_S ; сопоставление экспериментальных данных с двухзонной моделью Москаленко и Сула;
4. оценка относительных величин внутризонных и модулей межзонных констант электрон-бозонного взаимодействия $\lambda_{ij}^{\text{norm}}$, «собственных» T_C^i для каждого конденсата ($i, j = L, S$; в гипотетическом случае отсутствия межзонного взаимодействия $V_{LS} = 0$);
5. определение зависимости величин сверхпроводящих щелей, характеристических отношений $2\Delta_i/k_B T_C$, «собственных» $2\Delta_{L,S}/k_B T_C^i$ ($V_{LS} = 0$) и $\lambda_{ij}^{\text{norm}}$ от критической температуры T_C для исследуемых оксипниктидов различного состава.

В результате проведенных исследований:

1. В сверхпроводящих оксипниктидах *впервые* обнаружен эффект внутренних многократных андреевских отражений, указывающий на квазидвумерный характер сверхпроводимости и андреевский характер транспорта вдоль c -направления.
2. Установлено, что сверхпроводимость в $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-\delta}\text{FeAs}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ и $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ имеет двухщелевой характер; с помощью андреевской и внутренней андреевской спектроскопии определены величины двух сверхпроводящих щелей и их характеристических отношений $2\Delta_i/k_B T_C$, обнаружена анизотропия большой щели Δ_L порядка 20–30% и отсутствие нулей у $\Delta_S(\theta)$. При максимальных $T_C \approx 52$ К: $\Delta_L = 11.7 \pm 1.0$ мЭВ, $\Delta_S = 2.7 \pm 0.5$ мЭВ, $\Delta_L/\Delta_S \approx 4.3$.
3. Определены температурные зависимости сверхпроводящих щелей Δ_L и Δ_S для исследованных оксипниктидов. Установлено, что обе щели обращаются в нуль при единой T_C ; температурная зависимость большой щели $\Delta_L(T)$ описывается однощелевой БКШ-моделью удовлетворительно, в то время как поведение малой щели $\Delta_S(T)$ не соответствует стандартной БКШ-функции вследствие межзонного взаимодействия (эффекта близости в k -пространстве); зависимости $\Delta_{L,S}(T)$ однозначно отвечают двухзонной модели Москаленко и Сула [31–33].
4. Обнаружен скейлинг обеих щелей и критической температуры T_C для оксипниктидов различного состава. Характеристическое отношение $2\Delta_L/k_B T_C \approx 5.2$, превосходящее БКШ-предел слабой связи, и относительные константы связи $\lambda_{LL} : \lambda_{SS} : |\lambda_{LS}| : |\lambda_{SL}| \approx 1 : 0.65 : 0.27 : 0.03$ остаются примерно постоянным для всех исследованных материалов в интервале $21 \text{ К} \leq T_C \leq 50 \text{ К}$.
5. Оценены «собственные» характеристические отношения для каждого из конденсатов $2\Delta_L/k_B T_C^L \approx 4.5$, $2\Delta_S/k_B T_C^S \approx 4$ (где $T_C^{L,S}$ — собственные критические температуры конденсатов в гипотетическом случае $V_{LS} = 0$), отвечающие случаю сильного электрон-бозонного взаимодействия. Установлено, что сверхпроводящие свойства семейства 1111 определяет, в основном, внутризонное взаимодействие $V_{ii} \gg V_{ij}$.
6. Экспериментально подтверждено, что спейсеры структуры Ln-O играют роль зарядовых резервуаров, а вариация их состава (изменение уровня допирования или замена образующего лантаноида Ln) меняет только плотность состояний на уровне Ферми в каждой из зон, не влияя на межзонную силу связи V_{LS} и механизм сверхпроводимости оксипниктидов в широком диапазоне T_C .

Практическая ценность полученных в диссертационной работе результатов заключается в том, что они вносят существенный вклад в понимание физики сверхпроводимости в классе железосодержащих сверхпроводников, а также способствуют решению вопросов оптимизации сверхпроводящих свойств железосодержащих оксипниктидов.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Первая глава содержит краткий литературный обзор по теме исследования, вторая глава — описание экспериментальной установки, техники создания контактов на микротрещине (“break-junction”), методов андреевской и внутренней андреевской спектроскопии сверхпроводников и характеристики используемых образцов. Третья и четвертая главы содержат оригинальные результаты, полученные автором.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. T. E. Shanygina, Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, S. N. Tchesnokov, O. E. Omel'yanovskii, A. V. Sadakov, Yu. F. Eltsev, A. S. Dormidontov, V. M. Pudalov, A. S. Usol'tsev, E. P. Khlybov. *Observation of Multi-Gap Superconductivity in GdO(F)FeAs by Andreev Spectroscopy* // Письма в ЖЭТФ **93**, 95 (2011).
2. В. М. Пудалов, О. Е. Омеляновский, Е. П. Хлыбов, А. В. Садаков, Ю. Ф. Ельцев, К. В. Мицен, О. М. Иваненко, К. С. Перваков, Д. Р. Гизатулин, А. С. Усольцев, А. С. Дормидонтов, С. Ю. Гаврилкин, А. Ю. Цветков, Я. Г. Пономарев, С. А. Кузьмичев, М. Г. Михеев, С. Н. Чесноков, Т. Е. Шаныгина, С. М. Казаков. *В.Л. Гинзбург и развитие в ФИАН экспериментальных работ по высокотемпературной сверхпроводимости: «железные сверхпроводники»* // Успехи физических наук **181**, 672 (2011).
3. Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, M. V. Sudakova, S. N. Tchesnokov, T. E. Shanygina, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, Th. Wolf. *Andreev spectroscopy of FeSe: evidence for two-gap superconductivity* // ЖЭТФ **140**, 527 (2011).
4. T. E. Shanygina, Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, S. N. Tchesnokov, O. E. Omel'yanovsky, A. V. Sadakov, Yu. F. Eltsev, V. M. Pudalov, A. S. Usol'tsev, E. P. Khlybov, L. F. Kulikova. *Study of the Two-Gap Superconductivity in GdO(F)FeAs by ScS-Andreev Spectroscopy* // Journal of Physics: Conference Series **391**, 012138 (2012).
5. T. E. Shanygina, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, Ya. G. Ponomarev, M. V. Sudakova, S. N. Tchesnokov, Yu. F. Eltsev, V. M. Pudalov, A. V. Sadakov, A. S. Usol'tsev, E. P. Khlybov, L. F. Kulikova. *Multigap Superconductivity in GdFeAsO_{0.88} Evidenced*

by *SnS-Andreev Spectroscopy* // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **26**, 2661 (2013).

6. T. E. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, Ya. G. Ponomarev, S. N. Tchesnokov, Yu. F. Eltsev, V. M. Pudalov, K. S. Pervakov, A. V. Sadakov, A. S. Usoltsev, E. P. Khlybov, L. F. Kulikova. *Experimental study of intrinsic multiple Andreev reflections effect in GdO(F)FeAs superconductor array junctions* // European Physics Letters **102**, 67006 (2013).

7. Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, M. G. Mikheev, M. V. Sudakova, S. N. Tchesnokov, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, Yu. F. Eltsev, V. M. Pudalov, A. V. Sadakov, A. S. Usoltsev, Th. Wolf, E. P. Khlybov. *Multiple Andreev reflections spectroscopy of two-gap 1111- and 11 Fe-based superconductors* // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **26**, 2867 (2013).

8. Т. Е. Кузьмичева, С. А. Кузьмичев, Н. Д. Жигадло. *Влияние допирования на сверхпроводящие свойства $Sm_{1-x}Th_xOFeAs$: наблюдение эффекта внутренних многократных андreeвских отражений и определение параметров сверхпроводящего состояния* // Письма в ЖЭТФ **99**, 154 (2014).

9. Т. Е. Кузьмичева, С. А. Кузьмичев, М. Г. Михеев, Я. Г. Пономарев, С. Н. Чесноков, В. М. Пудалов, Е. П. Хлыбов, Н. Д. Жигадло. *Андреевская спектроскопия железосодержащих сверхпроводников: температурная зависимость параметров порядка и их скейлинг с T_C* , УФН **184**, 888 (2014).

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на конференциях:

1. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (Ломоносов-2009), секция «Физика», Россия, Москва, 14–17 апреля 2009,
2. VII Курчатовской молодежной научной школе, Россия, Москва, 10–12 ноября 2009,
3. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (Ломоносов-2010), секция «Физика», Россия, Москва, 12–15 апреля 2010,
4. Taiwan-Russia Joint Symposium “Magnetism, Superconductivity, and the Electronic Structure in Low Dimensional Systems”, Тайвань, Синьчжу, Гаосюн, 8–11 октября 2010,
5. VIII Курчатовской молодежной научной школе, Россия, Москва, 22–25 ноября 2010,
6. XV Международном симпозиуме «Нанопизика и наноэлектроника», Россия, Нижний Новгород, 14–18 марта 2011,
7. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (Ломоносов-2011), секция “Физика”, Россия, Москва, 11–15 апреля 2011,

8. XVIII Symposium on Condensed Matter Physics (SFKM-2011), Сербия, Белград, 18–22 апреля, 2011,
9. The International Conference on Strongly Correlated Electronic Systems (SCES'11) Commemorating 100 Years of Superconductivity, Великобритания, Кембридж, 29 августа – 3 сентября 2011,
10. Superconducting Centennial Conference, Нидерланды, Гаага, 19–23 сентября 2011,
11. IV Международной конференции «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» ФПС'11, Россия, Звенигород, 3–7 октября 2011,
12. V Всероссийской молодежной конференции «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Россия, Москва, 14–15 ноября 2011,
13. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (Ломоносов-2012), секция «Физика», Россия, Москва, 11 апреля 2012,
14. Phase Separation and Superstripes in High Temperature Superconductors and Related Materials, Италия, Эриче, 11–17 июля 2012,
15. X Курчатовской молодежной научной школе, Россия, Москва, 23–26 октября 2012,
16. XIV Школе молодых ученых «Актуальные проблемы физики», Россия, Звенигород, 11–15 ноября 2012,
17. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (Ломоносов-2013), секция «Физика», Россия, Москва, 11 апреля 2013,
18. Quantum in complex matter (Superstripes 2013), Италия, Искья, 27 мая – 1 июня 2013,
19. Трехстороннем семинаре по ВТСП: железосодержащие сверхпроводники, Россия, Звенигород, 29 сентября – 02 октября 2013,
20. V Всероссийской молодежной конференции по фундаментальным вопросам современной физики, Россия, Москва, 10–15 ноября 2013,
21. XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Россия, Москва, 7–11 апреля 2014,
22. XII Конференции «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», Россия, Троицк, 19 июня 2014,
23. 12-й Курчатовской молодежной научной школе, Россия, Москва, 28–31 октября 2014,
24. XIV Школе молодых ученых «Актуальные проблемы физики», Россия, Москва, 16–20 ноября 2014.

Глава 1. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МНОГОЗОННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИПНИКТИДОВ

Глава содержит краткий обзор литературы по структуре, физическим свойствам и особенностям двухщелевого сверхпроводящего состояния соединений $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (Ln — редкоземельный элемент).

§ 1.1. Кристаллическая структура и строение энергетических зон оксипниктидов

Оксипниктиды LnOTrPn (Ln — редкоземельный элемент, Tr — переходный металл, Pn — пниктид) имеют при комнатной температуре тетрагональную кристаллическую структуру (пространственная группа симметрии $P4/nmm$), показанную схематически на рис. 1.1(а) [34]. Для всех рассматриваемых соединений $\text{Tr} = \text{Fe}$, $\text{Pn} = \text{As}$. Структура оксипниктидов квазидвумерна: она состоит из блоков Fe-As, чередующихся вдоль c -направления с блоками Ln-O, или спейсерами, согласно ионной формуле $\text{Re}^{+3}\text{O}^{-2}\text{Tr}^{+2}\text{Pn}^{-3}$. Внутрислоевые и межслоевые связи носят ковалентный и ионный характер, соответственно. Так как радиусы пниктидных атомов намного больше радиуса атома железа, Fe-As блоки не являются атомарно плоскими в отличие от CuO_2 -плоскостей купратов. Атомы Fe образуют плоскую квадратную решетку, при этом пниктидные атомы расположены выше и ниже этой плоскости, образуя тетраэдры с атомами железа в центре (рис. 1.1(б)). Эксперименты по дифракции нейтронов [14] и рентгеновской дифракции на порошках несверхпроводящих LnOFeAs ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}$) [35–37] показали, что при температурах $T^* = (145 \div 160)$ К происходит антиферромагнитное упорядочение в блоках Fe-As и образование чередующихся цепочек из атомов железа со спином вправо и спином влево (рис. 1.1(в)) [38,39]. Магнитный переход сопровождается структурным преобразованием тетрагональной ячейки несверхпроводящих оксипниктидов в орторомбическую (пространственная группа $Cmma$). В экспериментах по измерению транспортных свойств, магнитной восприимчивости и теплоемкости в зависимости от температуры [40] наблюдалась особенность

при T^* на соответствующих зависимостях, также указывающая на наличие фазового перехода. Установление дальнего магнитного порядка приводит к возникновению основного состояния несверхпроводящих (стехиометрических) оксипниктидов с волнами спиновой плотности (ВСП) [14,41].

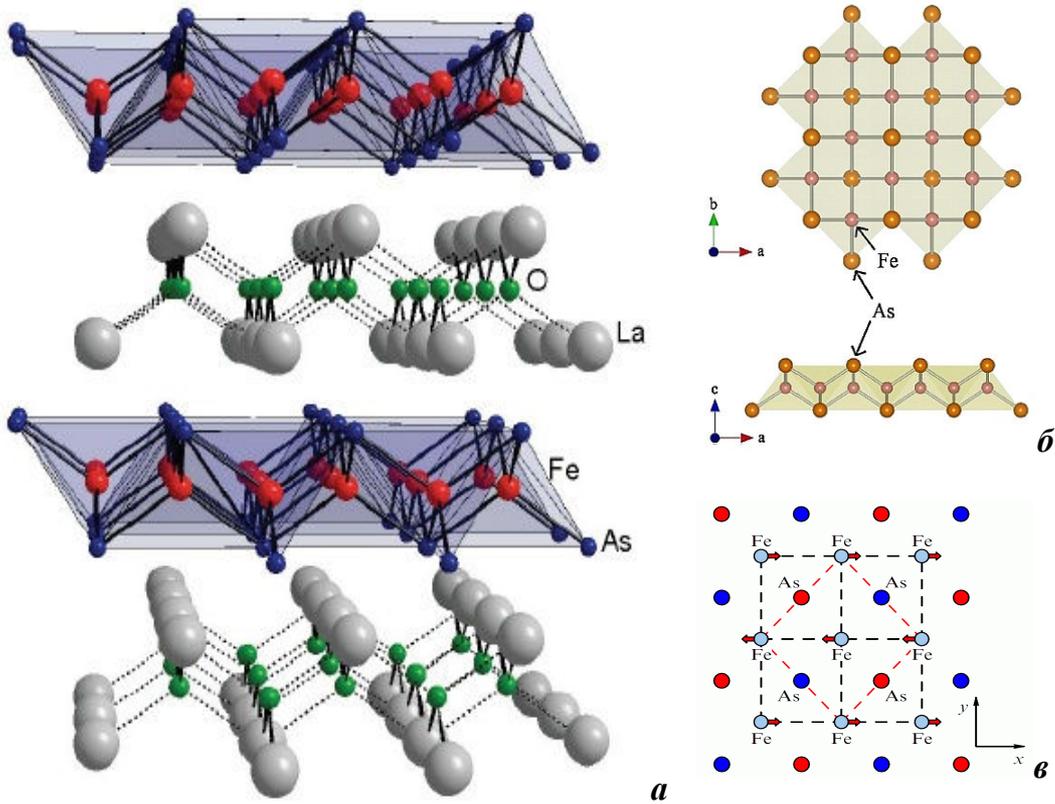


Рис. 1.1. (а) кристаллическая структура оксипниктидов на примере LaOFeAs [42]. (б) строение сверхпроводящих Fe-As-блоков [43]. (в) магнитная структура Fe-As-блоков при $T < T^*$ (температуры структурного перехода из тетрагональной фазы в орторомбическую) [39]. Атомы мышьяка, расположенные выше и ниже Fe-плоскости, отмечены красными и синими кружками, соответственно. Границы элементарной ячейки тетрагональной решетки с параметрами $a \times a \times c$ показаны черным пунктиром, орторомбической решетки $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$ — красным пунктиром.

Оказалось, что, согласно результатам работы [15], сверхпроводимость в системе LnOFeAs возникает при подавлении состояния ВСП благодаря электронному или дырочному допированию. После обнаружения сверхпроводимости в соединении $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x = 0.12 \div 0.15$) с критической температурой $T_C = 26$ К [1] путем замещения (O_{1-x}F_x) были синтезированы Ce-1111 ($x = 0.16$, $T_C = 41$ К) [44], Pr-1111 ($x = 0.11$, $T_C = 52$ К) [45], Nd-1111 ($x = 0.11$, $T_C = 51$ К) [46], Sm-1111 ($x = 0.1$, $T_C = 55$ К) [47], Gd ($x = 0.12$, $T_C = 53.5$ К) [48], Tb-1111 ($x = 0.2$, $T_C = 46$ К)

и Dy-1111 ($x = 0.1$, $T_C = 45$ K) [49]. Подобные значения T_C были также получены не только внедрением фтора, но и при замещении редкоземельного элемента другим, имеющим большую валентность: для $Tb_{0.8}Th_{0.2}OFeAs$ [50] и $Sm_{0.7}Th_{0.3}OFeAs$ [51] T_C составила около 52 K, а максимальные значения критической температуры $T_C = 56 \div 58$ K были достигнуты для $Gd_{0.8}Th_{0.2}OFeAs$ и $SmO_{0.74}F_{0.26}FeAs$ [52,53]. Не менее эффективным оказалось дырочное допирование путем введения дефицита по кислороду [34,54] и замена La-Sr [55]. Однако, «двойное» допирование не привело к существенному увеличению T_C для систем $La_{0.85}Sr_{0.15}O_{0.87}FeAs$ ($T_C = 23$ K) [56], $La_{0.8}K_{0.2}O_{0.8}F_{0.2}FeAs$ ($T_C = 26.5$ K) [57] и $LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs_{0.09}$ ($T_C = 26.8$ K) [58].

Носители заряда, поставляемые слоем LnO (играющим, судя по всему, роль зарядового резервуара [27]), переходят в Fe-As слой, переводя стехиометрическое соединение из антиферромагнитной фазы в сверхпроводящую. Фазовые диаграммы CeO(F)FeAs и LaO(F)FeAs приведены на рис. 1.2 [59,60]. Допирование Fe-As блоков непосредственно, заменой ($Fe_{1-y}Co_y$), также ведет к подавлению антиферромагнетизма и возникновению сверхпроводимости [61,62], но при существенно меньших $T_C \sim 13$ K. В этом отношении соединения 1111 схожи с купратами, где сверхпроводимость также возникает при допировании спейсеров, а любое вмешательство в сверхпроводящие CuO_2 -плоскости ведет к резкому уменьшению T_C .

Итак, замещение одного элемента другим ведет к изменению параметров решетки; в частности, наиболее часто используемый тип электронного допирования ($O_{1-x}F_x$) ведет к сжатию элементарной ячейки. Несложно предположить, что внутреннее давление (обусловленное различными радиусами атома и допанта) можно имитировать приложением внешнего давления [63]. Измерения сверхпроводящих свойств La-1111 под гидростатическим давлением показали [64–67], что при низких значениях давления T_C монотонно возрастает от 26 K (при $P = 0$) и достигает максимума в 43 K при $P \approx 4$ ГПа, после чего, при больших давлениях, снова уменьшается. Обнаружена сверхпроводимость и в стехиометрическом La-1111 при $P > 2$ ГПа [68]. При изовалентном замещении $LaOFeAs_{1-x}P_x$ [69], также вызвавшем сжатие решетки, удалось получить T_C только до 10.5 K. Для образцов Sm-1111 было исследовано изменение T_C в зависимости от допирования [70]: для недодопированных образцов наблюдалось увеличение T_C с давлением, а для передопированных — уменьшение. Напротив, критическая температура оксипникти-

дов на основе Ce и Nd [66,71] понижалась. Таким образом, влияние внутреннего или внешнего давления на сверхпроводящие свойства зависит от конкретного лантаноида в основе LnOFeAs [4,35,72].

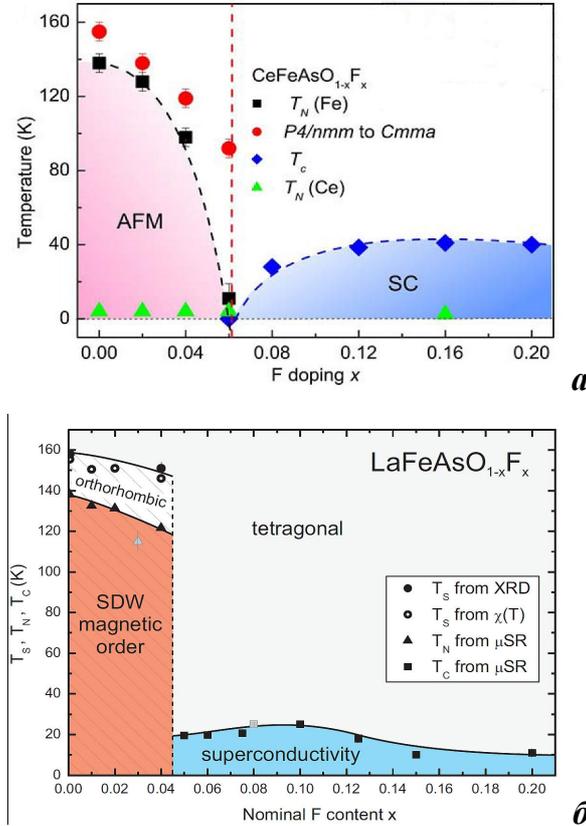


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [59] (а) и $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [60] (б). Температуры сверхпроводящего, структурного и магнитного переходов обозначены как T_c , T_s и T_N , соответственно.

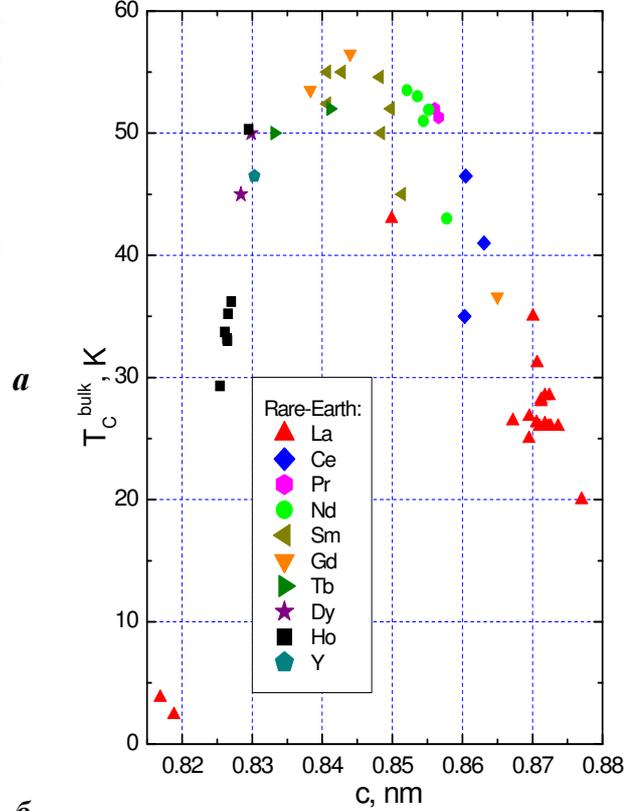


Рис. 1.3. Зависимость критической температуры оксипниктидов от параметра c кристаллической решетки по данным работ [14,34,36,45–47,49,50,52–58,64,65,73–86].

Критическая температура коррелирует с параметром решетки c (рис. 1.3): зависимость $T_C(c)$ имеет вид колокола [14,34,36,45–47,49,50,52–58,64,65,73–86]: при увеличении высоты элементарной ячейки T_C сначала увеличивается, потом уменьшается. Как будет показано в этой работе, критическая температура однозначно связана с величинами параметров порядка в 1111, следовательно, зависимость сверхпроводящих щелей от c также близка к параболической. Таким образом, максимальные значения $T_C \approx 56 \div 58$ K [52,53], достигнутое на образцах Sm-1111 и Gd-1111, является, по-видимому, абсолютным максимумом для оксипниктидов и вряд ли будут существенно повышены.

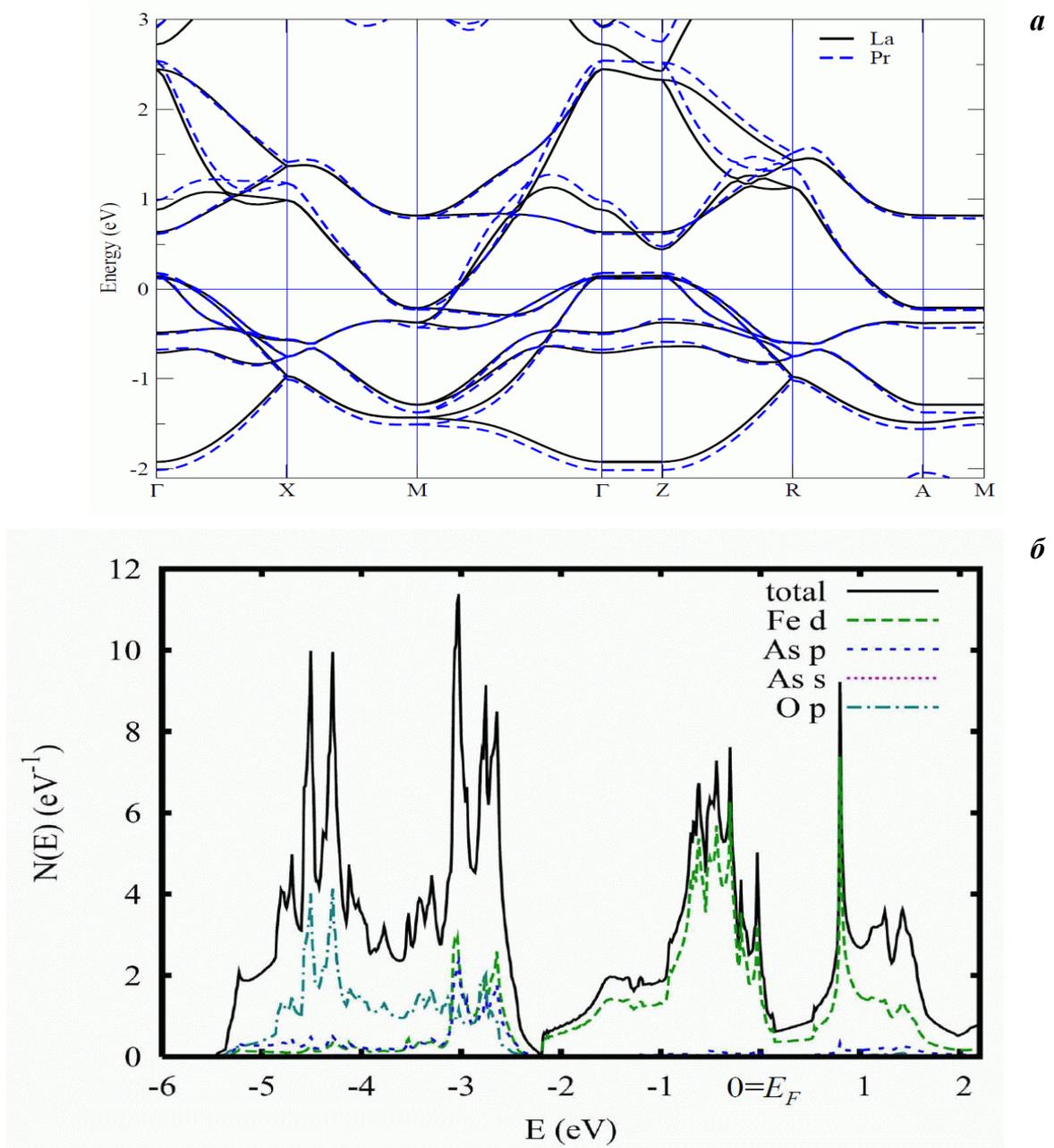


Рис. 1.4. (а) Зонная структура LaOFeAs (сплошные линии) и PrOFeAs (штриховые линии), рассчитанная в работе [87]. (б) Полная (сплошная линия) и парциальные квазичастичные плотности состояний LaOFeAs , согласно теории [88].

Расчеты зонной структуры оксипниктидов на примере LaOFeAs и PrOFeAs (рис. 1.4, 1.5), проведенные в работах [20,87–89], показали, что уровень Ферми пересекает пять зон: три дырочные зоны около Γ -точки и две электронные зоны около M -точки (рис. 1.4(a)). Полная и парциальные плотности квазичастичных состояний для La-1111 в нормальном состоянии показаны на рис. 1.4(б) [88] сплошной и штриховыми линиями, соответственно. Хорошо видно, что уровень Ферми расположен на склоне плотности состояний, а основной вклад в $N(E_F)$ вносят $3d$ -орбитали железа, обеспечивая металлическую проводимость системы. Со-

стояния As и O расположены в интервале энергий $-5.5 \text{ эВ} < E < -2 \text{ эВ}$, то есть не вносят вклад в проводимость. Важно отметить, что состояния разных элементов практически не перекрываются в пределах валентной зоны, за исключением гибридизации $3d$ -орбиталей Fe и $3p$ -орбиталей As при $-3.2 \text{ эВ} < E < -2.5 \text{ эВ}$. Таким образом, можно заключить, что внутрислоевая связь Fe-As имеет ковалентный характер, а ковалентное взаимодействие между слоями Fe-As и La-O слабое. Последнее также подтверждает квазидвумерность транспортных свойств системы 1111. Вклад $4f$ -состояний лантана в валентную зону крайне мал, так как они расположены на $\sim 2 \text{ эВ}$ выше E_F . Следовательно, замена одного редкоземельного элемента другим не должна сильно изменить зонную структуру вблизи уровня Ферми, в частности, исказить парциальный вклад орбиталей железа, то есть повлиять на проводящие свойства системы в нормальном состоянии. Действительно, как показали расчеты [87], для оксиниктидов стехиометрического состава на основе различных лантаноидов плотность состояний меняется слабо (рис. 1.6).

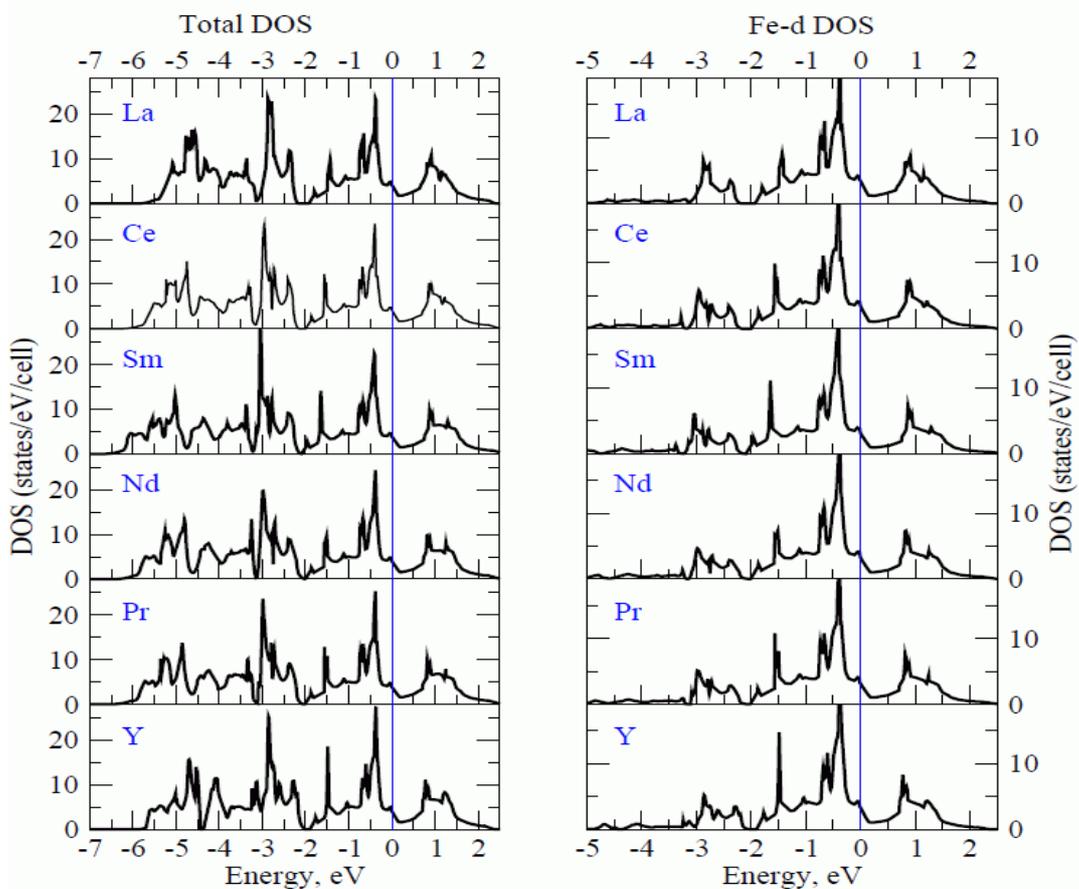


Рис. 1.5. Теоретическая полная квазичастичная плотность состояний (левая панель) и парциальный вклад $3d$ -орбиталей железа (правая панель) для различных оксиниктидов [87]. Положение уровня Ферми показано вертикальными линиями.

Поверхность Ферми LaOFeAs [88] содержит пять зон. Два дырочных цилиндра, слабо гофрированных вдоль c -направления, расположены около Γ -точки зоны Бриллюэна (рис. 1.6). Около M -точки расположены электронные зоны: два гофрированных электронных цилиндра, образующих в сечении пересекающиеся эллипсы, а также трехмерный карман, образованный гибридованными $\text{Fe-}3d$ и $\text{As-}p$ состояниями. Из-за малости фазового объема карманом часто пренебрегают для описания проводящих свойств оксипниктидов [3]. В работе [88] также были даны оценки фермиевским скоростям в каждой из зон: $V_h^{ab} \approx 0.81 \times 10^7$ см/с и $V_h^c \approx 0.34 \times 10^7$ см/с для дырок вдоль ab - и c -направлений, соответственно, и $V_e^{ab} \approx 2.39 \times 10^7$ см/с и $V_e^c \approx 0.35 \times 10^7$ см/с для электронов. Отсюда следует высокая степень анизотропии проводящих свойств, также подтверждающая квазидвумерность оксипниктидов. Экспериментально зонная структура и поверхность Ферми была определена в работах [90,91] с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Для образцов $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ и $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeP}$ было обнаружено хорошее соответствие экспериментальных результатов расчетам из первых принципов [20,87,88].

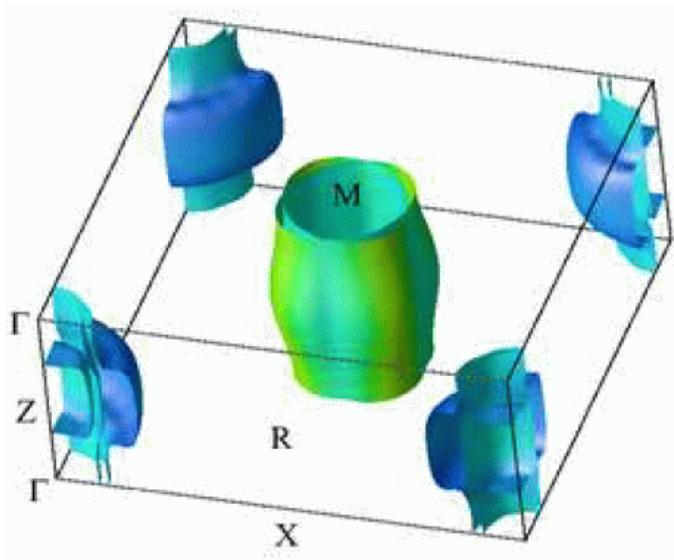


Рис. 1.6. Поверхность Ферми LaOFeAs по данным теории [88]. Зоны светлых цветов соответствуют большим значениям фермиевских скоростей квазичастиц, зоны темных цветов — меньшим.

Поскольку, как было показано выше, сверхпроводимость в 1111 возникает только при допировании стехиометрических соединений или под давлением, важно знать, как при этих условиях меняется электронная структура и поверхность Ферми. Подобные расчеты для оксипниктида на основе лантана были проведены

в работе [38] (рис. 1.7(a)). Хорошо видно, что с увеличением количества электронов, приходящихся на атом железа, уровень Ферми сдвигается в область больших энергий, приближаясь к сингулярности ван Хофа на ~ 0.3 эВ. Общий вид плотности состояний вблизи E_F при этом практически не меняется. При уменьшении объема элементарной ячейки (из-за приложения внешнего давления) этот пик плотности состояний сдвигается по направлению к уровню Ферми (рис. 1.7(б)), а структура плотности состояний в валентной зоне практически не меняется. Согласно теории ВТСП Абрикосова [16,92], именно этот механизм ответственен за высокие значения критических температур T_C в слоистых соединениях. Следовательно, совместить уровень Ферми и сингулярность ван Хофа, т.е. повысить плотность состояний $N(E_F)$, в LaOFeAs можно тремя способами: при добавлении электронов в слой Fe-As, введении атома-допанта меньшего радиуса или приложении внешнего давления. Это легко объясняет экспериментальные зависимости критической температуры от допирования и давления в La-1111, обсуждавшиеся выше [64–71]. К сожалению, влияние изменения объема ячейки на сверхпроводящие свойства других оксипниктидов LnOFeAs на данный момент не рассматривалось теоретически.

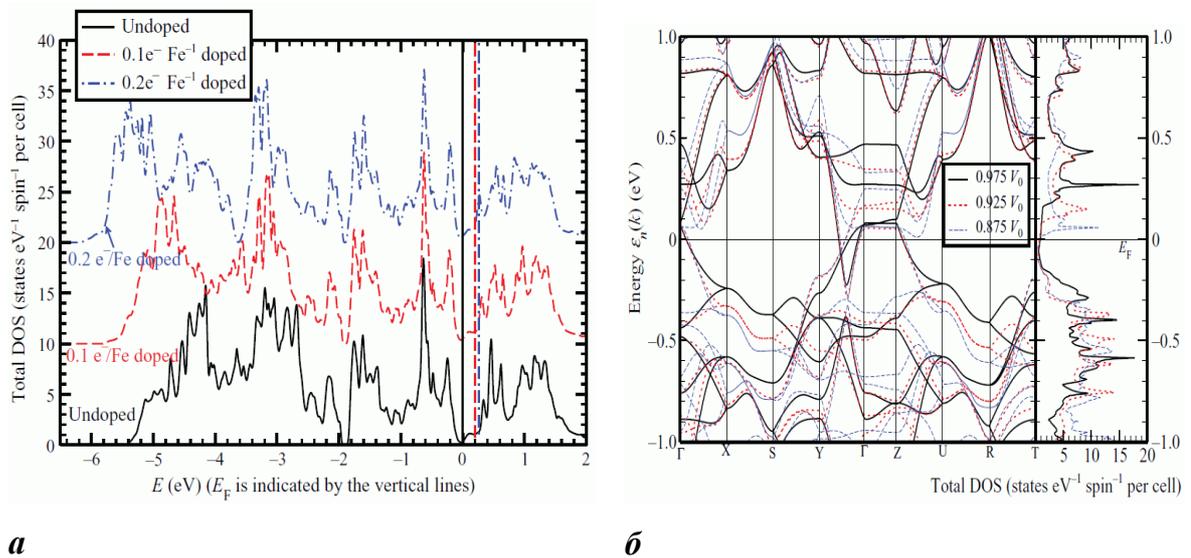


Рис. 1.7. (а) Влияние электронного допирования на полную плотность состояний LaO(F)FeAs по расчетам [38]. Сплошная линия — расчет для стехиометрического состава, пунктирная соответствует допированию 0.1 электрона на атом Fe, штрихпунктирная — 0.2 e^-/Fe . (б) Изменение зонной структуры LaOFeAs (левая панель) и плотности состояний (правая панель) под давлением, вызывающим уменьшение объема элементарной ячейки до 0.975 (сплошные линии), 0.925 (пунктирные линии) и 0.875 (штриховые линии) объема [38].

Не менее интересные результаты были получены в экспериментах по оценке критических магнитных полей. Установлено [41,48,51,57,58,78,93–101], что оксиарсениды относятся к сверхпроводникам II рода. Неожиданно высокие значения верхнего критического поля $H_{c2}(T=0) \geq 56$ Т (см. таблицу 1), что сравнимо с величиной ~ 100 Т в купратах, затрудняют наблюдение полной температурной зависимости $H_{c2}(T)$ при $0 < T \leq T_C$ в лабораторных полях, поэтому $H_{c2}(0)$ оценивалась с использованием экспериментального значения наклона dH_{c2}/dT и выражения Вертхамера-Гельфанда-Хозэнберга $H_{c2}^{ab,c} = -0.69T_C \times (dH_{c2}^{ab,c}/dT)$ [102]. Длины когерентности ξ в ab - и c -направлениях были определены по стандартным формулам Гинзбурга-Ландау $H_{c2}^c = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}^2$, $H_{c2}^{ab} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}\xi_c$ ($\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-7}$ Гс·см² — квант потока). Из-за того что многие материаловедческие группы по сей день сталкиваются с трудностями при синтезе монокристаллов LnOFeAs (синтезировать образцы с размерами больше 100 мкм пока не удалось), большинство измерений магнитных свойств были проведены на поликристаллических образцах. Поэтому в работах [78,96–101,103] были измерены эффективные значения магнитных характеристик. Измерения, проведенные на монокристаллах [78,93–95] Nd-1111 и Sm-1111, позволили определить анизотропию магнитных свойств γ , равную отношению $H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c = \xi_{ab}/\xi_c$. Так, для второго критического поля вдоль ab -плоскости были получены значения $H_{c2}^{ab} \sim 100 \div 300$ Тл и $\xi_{ab} \sim 2\text{--}10$ нм, вдоль c -направления — $H_{c2}^c \sim 13 \div 92$ Тл, $\xi_c \sim 1$ нм. Следовательно, величину магнитной анизотропии можно определить как $\gamma \sim 2 \div 9$. Для эффективной лондоновской глубины проникновения авторы работ [99–101,103] дают оценку $\lambda_L \sim 200\text{--}300$ нм, а для критической плотности тока — $J_C \sim 10^6$ А/см² [51,97]. Высокие значения критических полей и критических токов открывают широкие перспективы использования железосодержащих оксипниктидов в производстве сверхпроводящих соленоидов наряду с купратами.

соединение	T_C , К	H_{c2}^{ab} , ТЛ	H_{c2}^c , ТЛ	ξ_{ab} , нм	ξ_c , нм	γ
NdO _{0.82} F _{0.18} FeAs [93]	47	100	23	3.7	0.9	4.3
NdO _{0.82} F _{0.18} FeAs [94]	50	304	62-70	10.4*	2.1–2.4*	4.3–4.9
NdO _{0.7} F _{0.3} FeAs [95]	50	119.8	13.5	2.3	0.26	8.8
Sm _{0.7} Th _{0.3} OFeAs [51]	49.5	184*	92*	1.9*	1*	2
GdO _{0.88} F _{0.12} FeAs [48]	53.5	130		1.6*		–
La _{0.8} K _{0.2} O _{0.8} F _{0.2} FeAs [57]	26.5	122		1.6*		–
LaO _{0.9} F _{0.1} FeAs _{0.09} [58]	26.8	22–22.9*		63–68		–
CeO _{0.84} F _{0.16} FeAs [78]	41	107–112		1.7–1.76*		–
LaO _{0.9} F _{0.1} FeAs [96]	26	56		2.4*		–
SmO _{0.85} F _{0.15} FeAs [97]	46	150		1.5*		–
SmO _{0.9} F _{0.1} FeAs [98]	55	312–444		0.9–1*		–
LaO _{0.9} F _{0.1} FeAs [99]	28	56		2.4*		–
SmO _{0.8} F _{0.2} FeAs [100]	45	60		2.3*		–

Таблица 1.1. Значения T_C , верхнего критического поля H_{c2} , длины когерентности ξ и анизотропии свойств $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c = \xi_{ab}/\xi_c$ для некоторых оксиниктидов. Знак * маркирует величины, оцененные в данной работе с использованием теории Гинзбурга-Ландау и выражения Вертхамера-Гельфанда-Хоэнберга [102].

§ 1.2. Теоретические модели многощелевой сверхпроводимости и их экспериментальное обоснование

Первая теоретическая модель, описывающая свойства изотропного двухщелевого БКШ-сверхпроводника была предложена независимо Москаленко и Сулом [31–33] более полувека назад. Они получили систему уравнений, связывающую параметры порядка в каждой из зон Δ_i и определяющую их температурные зависимости $\Delta_i(T)$. В общем случае система записывается как

$$\Delta_i = \sum_{j=1,2} \lambda_{ji} \Delta_j F(\Delta_j), \quad F(\Delta_i) = \int_0^{\eta\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_i^2}} \times \tanh \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta_i^2}}{2k_B T}. \quad (1)$$

Здесь $F(\Delta_i)$ — щелевая функция, ξ — энергия, ω_D — дебаевская энергия фононного спектра, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Двухщелевая система также характеризуется четырьмя безразмерными константами электрон-фононного взаимодействия $\lambda_{ij} = N_j \cdot V_{ij}$, где N_j — плотность состояний в j -ой зоне на уровне Ферми (при $T > T_C$), V_{ij} — константы связи, определяющие внутризонное ($i = j$) и межзонное ($i \neq j$) взаимодействие.

Рассмотрим подробнее частные решения системы щелевых уравнений, приведенные графически на рис. 1.8 [104]. Теоретические зависимости были рассчитаны для двухщелевого БКШ-сверхпроводника с отношением щелей $\Delta_L/\Delta_S = 4.4$. Очевидно, что если межзонное взаимодействие отсутствует ($V_{ij} = 0$), то при подстановке значений $\lambda_{LS}, \lambda_{SL} \rightarrow 0$ в систему (1) мы получаем два независимых уравнения для Δ_L и Δ_S (рис. 1.8, серые сплошные линии). В этом случае обе щели ведут себя согласно БКШ, обращаясь в ноль каждая при своей «собственной» критической температуре, обозначенной T_C^L и T_C^S , причем характеристические отношения для обеих зон были взяты как $2\Delta_{L,S}/k_B T_C^{L,S} = 3.52$.

При «включении» взаимодействия в k -пространстве между двумя конденсатами температурные зависимости параметров порядка могут меняться кардинально в зависимости от соотношения констант λ_{ij} . Рассмотрим следующие случаи: практически полного отсутствия межзонного взаимодействия (рис. 1.8(а)), при котором для расчетов было взято значение $\beta \equiv (V_L \cdot V_S)^{1/2}/V_{LS} = 100$; умеренного взаимодействия (рис. 1.8(б), $\beta = 10$) и достаточно сильного межзонного взаимо-

действия (рис. 1.8(в)), при котором $\beta = 4$. Для каждого из этих случаев были рассмотрены различные соотношения плотностей состояний в зонах $\alpha = N_S/N_L$, равные 10 (черные сплошные линии), 1 (штриховые линии) и 0.1 (штрихпунктирные линии). Для удобства рассмотрения ось температуры на рис. 1.8 была нормирована на T_C^L . Хорошо видно, что при наличии любого сколь угодно малого межзонного взаимодействия обе щели закрываются при общей критической температуре $T_C^{\text{общ}} < T_C^L$. В целом, при $V_{LS} \neq 0$ происходит следующее:

- чем сильнее межзонное взаимодействие, тем ниже падает наблюдаемая $T_C^{\text{общ}}$ относительно T_C^L ;
- чем больше плотность состояний в i -й зоне, тем сильнее отклоняется температурная зависимость $\Delta_i(T)$ от своей «собственной» БКШ-подобной характеристики (аналогичной случаю $V_{LS} = 0$).

В случае слабого межзонного взаимодействия ($\beta = 100$, рис. 1.8(а)) поведение большой щели соответствует стандартному БКШ-типу, общая $T_C^{\text{общ}}$ падает по сравнению с T_C^L всего на несколько процентов, а ход малой щели заметно отличается от однозонной БКШ-функции: при $T > T_C^S$ $\Delta_S(T)$ стремительно уменьшается, после чего медленно тянется, приближаясь к нулю при общей критической температуре. Если межзонное взаимодействие значительно (рис. 1.8(в)), то влияние Δ_L -конденсата на поведение малой щели особенно сильно даже в случае высокой плотности состояний N_S : $\Delta_L(T)$ и $\Delta_S(T)$ как бы сближаются при $T \approx T_C^S$, при этом малая щель подходит снизу к БКШ-образной зависимости с характеристическим отношением $2\Delta_S/k_B T_C^{\text{общ}}$.

Наиболее интересен промежуточный случай $N_S \gg N_L$ (сплошные линии на рис. 1.8(б)). Если предположить $V_L \approx V_S$, то окажется, что $\lambda_{LL}/\lambda_{SS} \approx N_S/N_L$, таким образом, $\Delta_L/\Delta_S \approx N_S/N_L$. Так как $\Delta_L > \Delta_S$, отсюда следует, что случай большей плотности состояний в зоне с малой щелью ($N_S > N_L$, $\alpha = 10$) наиболее вероятен. Здесь поведение обеих щелей существенно отклоняется от БКШ-типа. Малая щель, как и в случае (а), имеет «хвост» при $T > T_C^S$, но он менее выражен. На $\Delta_L(T)$ при этих температурах появляется достаточно четкий прогиб вниз относительно БКШ-функции (подобная форма температурных зависимостей щелей наблюдалась нашей группой экспериментально в таких двухщелевых сверхпроводниках как $\text{Mg}(\text{Al})\text{B}_2$, FeSe ,

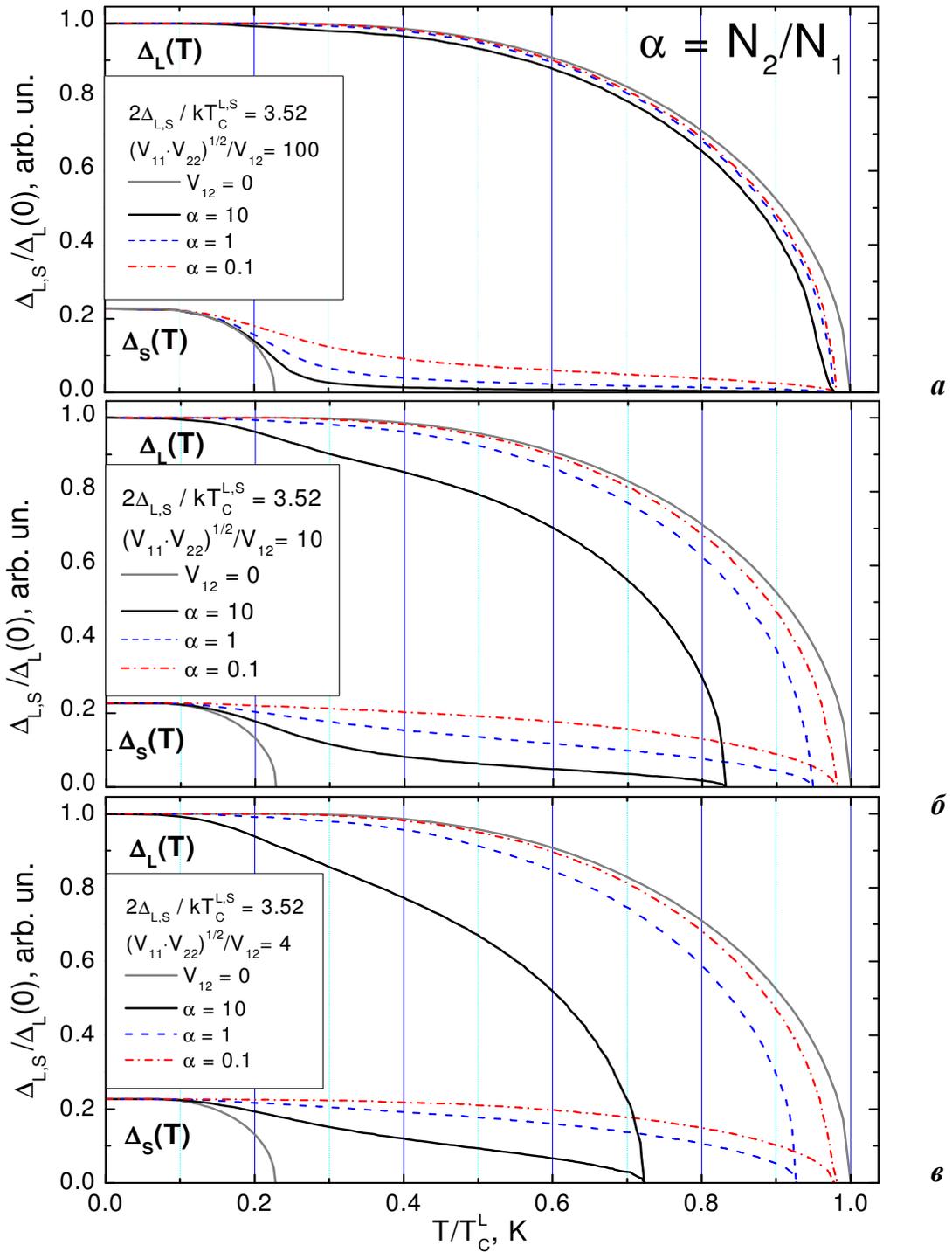


Рис. 1.8. Нормированные температурные зависимости щелей для БКШ-сверхпроводника с $\Delta_L/\Delta_S = 4.4$ и случаев $\beta \equiv (N_L \cdot N_S)^{1/2}/N_{LS} = 100$ (а; слабое межзонное взаимодействие), $\beta = 10$ (б; умеренное взаимодействие) и $\beta = 4$ (в; сильное взаимодействие), рассчитанные на основе теории Москаленко и Сула [31–33]. Сплошными линиями показаны $\Delta_{L,S}(T)$ при $\alpha = N_S/N_L = 10$, пунктирными — $\alpha = 1$, штрихпунктирными — $\alpha = 0.1$. N_L , N_S — плотности состояний в зонах с большой и малой щелью, соответственно; V_L , V_S и V_{LS} — матричные элементы внутризонного и межзонного взаимодействия; $T_C^{L,S}$ — «собственные» критические температуры конденсатов. Зависимости для случая отсутствия межзонного взаимодействия ($V_{LS} = 0$) показаны сплошными серыми линиями.

LiFeAs , $\text{Ba}(\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ и $\text{K}(\text{Na})\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [104–107]). Однако, эти характерные особенности пропадают при уменьшении влияния Δ_S -зоны, то есть при $N_S \leq N_L$: малая щель закрывается практически линейно, а большая щель следует однозонной БКШ-образной зависимости.

Итак, в случае ненулевого межзонного взаимодействия сверхпроводник имеет единую критическую температуру для двух конденсатов, причем $T_C^{\text{общ}}$ значительно меньше всего уменьшается по отношению к T_C^L при сильном межзонном взаимодействии и большой плотности состояний N_S в зоне с малой щелью. Отклонение температурной зависимости $\Delta_S(T)$ от «собственной», стремящейся к T_C^S БКШ-функции связано с тем, что сверхпроводимость в Δ_S -конденсате имеет наведенный характер при $T > T_C^S$ за счет эффекта близости в k -пространстве между конденсатами. Несмотря на то что в случае существенного межзонного взаимодействия из экспериментальных кривых $\Delta_{L,S}(T)$ невозможно определить величину $T_C^{L,S}$ и, следовательно, величину $T_C^{\text{общ}}/T_C^L$ без аппроксимации температурных зависимостей, форма кривых позволяет однозначно идентифицировать случай слабого межзонного взаимодействия, а также оценить примерное отношение плотностей состояний в двух зонах.

Перейдем к рассмотрению основных теоретических работ, касающихся механизма сверхпроводимости в ферропниктидах. Одним из наиболее убедительных доказательств электрон-фононного образования куперовских пар является наблюдение изотопического эффекта. Резистивные измерения для $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [19] показали, что при замещении изотопа ^{16}O на ^{18}O критическая температура практически не меняется. Напротив, при замене ^{56}Fe на ^{54}Fe наблюдалось значительное увеличение T_C , то есть можно с уверенностью утверждать, что сверхпроводимость имеет место именно в слоях Fe-As. Однако, коэффициент $\alpha = -d(\ln T_C)/d(\ln M)$ (где M — масса изотопа) оказался равным $0.35 \div 0.4$, что немногим меньше стандартного $\alpha = 0.5$ для БКШ-сверхпроводников. На основании полученных результатов авторы работы [19] сделали вывод, что электрон-фононное взаимодействие является не единственным механизмом куперовского спаривания, хотя играет в нем важную роль.

Электрон-фононные свойства оксипниктидов на примере LaOFeAs и LaONiAs были впервые рассмотрены в работах [20]. Фононные дисперсионные кривые для LaOFeAs, полученные в этой статье из первопринципных расчетов, приведены на рис. 1.9 (слева). Хорошо видно, что максимальная частота акустических фононов составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, а оптические фононные моды находятся в диапазоне $100 \div 500 \text{ см}^{-1}$. Фононная плотность состояний, рассчитанная теоретически и подтвержденная экспериментально [108] (рис. 1.9, середина), имеет три четко выраженных пика при энергиях $\sim 100, 200$ и 300 см^{-1} . Это приводит к появлению особенностей функции Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ (рис. 1.9, справа), описывающей распределение вклада различных фононных мод в процесс образования пар. В отличие от немагнитного высокотемпературного сверхпроводника MgB_2 , где спаривание происходит, в основном, на фононной моде бора E_{2g} , в LaOFeAs вклады колебаний различных атомов кристаллической решетки примерно одинаковы. По мнению авторов, это связано со слабым перекрытием электронных состояний, и сильное электрон-фононное взаимодействие в этом материале не реализуется: константы связи $\lambda_{11} = 0.111$, $\lambda_{22} = 0.083$, $\lambda_{12} = 0.093$, $\lambda_{21} = 0.124$ ($\lambda_{\text{eff}} = 0.2$), рассчитанные из уравнений Элиашберга, оказались крайне малыми, так как приводят к величине критической температуры LaOFeAs, равной всего 1.5 К [20]. Таким образом, был сделан вывод о том, что механизм образования пар в LaOFeAs имеет нефононный характер. Напротив, подобный расчет для LaONiAs позволил воспроизвести реальные значения T_C и щели, то есть признать БКШ-характер спаривания. Изменение механизма сверхпроводимости при замене одного переходного металла другим было объяснено различием магнитной структуры LaOFeAs и LaONiAs (последний сверхпроводит при стехиометрическом составе, правда, с T_C , равной всего 3.5 К) и близостью ВСП-состояния.

Возникла необходимость предложить альтернативный механизм образования куперовских пар. Мазин и др. [18,89,109] обратили внимание на тот факт, что дырочные и электронные поверхности Ферми оксипниктидов конгруэнтны, т.е. перекрываются при трансляции на вектор $Q_{\text{ГМ}} = (\pi/a; \pi/a)$ развернутой зоны Бриллюэна («нестинг» в ГМ-направлении, рис. 1.10(a)). Более того, оказалось, что вектор нестинга совпадает с вектором антиферромагнитного упорядочения недопирован-

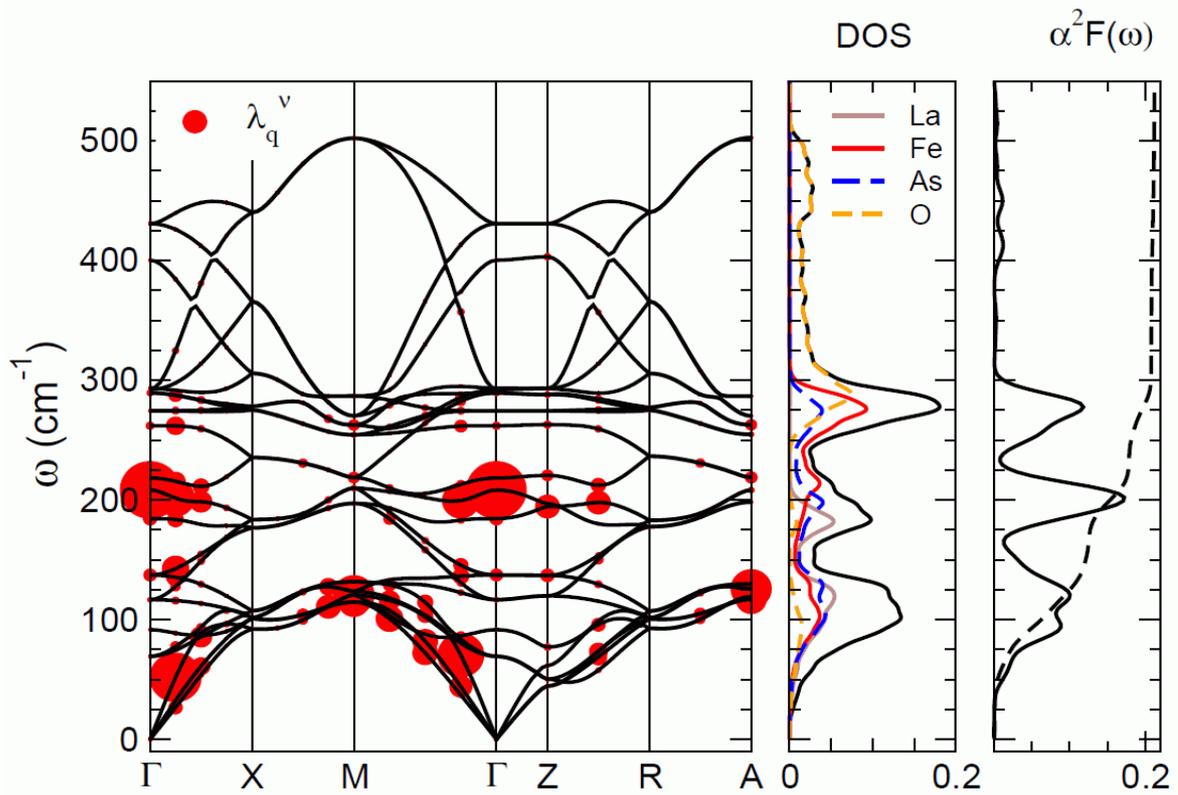


Рис. 1.9. Фононные дисперсионные кривые (левая панель; размер кружков отражает величину константы электрон-фононного взаимодействия соответствующей моды колебаний), полная и парциальные плотности фононных состояний (средняя панель), функция Элиашберга и частотная зависимость эффективной константы λ_{eff} (правая панель, сплошная и пунктирная линии, соответственно) в $LaOFeAs$ [20].

ных соединений, определенного в эксперименте по рассеянию нейтронов [14], что приводит к появлению пика динамической магнитной восприимчивости — «магнитному резонансу» [110,111]. Энергия магнитного резонанса была оценена в работах [111,112] как $E_{res} \approx 1.5\Delta$ (рис. 1.10(б)). Пары в такой модели образуют частицы из разных зон посредством взаимодействия через спиновые флуктуации (СФ), при этом $Q_{AFM} = Q_{FM}$, а межзонные константы связи λ_{CF} оказываются по модулю много больше $\lambda_{фон}$, определяющих силу электрон-фононного взаимодействия в каждой из зон [22,111,113]. Но ведь электрон-магнонное взаимодействие, как было показано Берком и Шриффером еще в 1966 году [114], является отталкивающим в синглетном канале (то есть для куперовских пар с нулевым спином), а в предлагаемой модели оно играет основную роль в установлении сверхпроводимости. Для преодоления этого затруднения в работе [22] были предложены два сценария: сверхпроводник с триплетным спариванием (спин пары равен 1) или

синглетный сверхпроводник с переменным знаком параметра порядка (для двухщелевого соединения это означает, что волновые функции пар в двух зонах сдвинуты относительно друг друга на π ; в случае однощелевого сверхпроводника параметр порядка должен зануляться и менять знак, то есть, например, иметь d -волновую симметрию [115]). Измерения найтовского сдвига и ЯМР [116] показали, что в пниктидах реализуется синглетная сверхпроводимость. Итак, было предложено объяснение ВТСП в пниктидах на основе СФ-механизма с уникальным s^\pm -типом параметра порядка: обе щели, открывающиеся на двух листах поверхности Ферми, изотропны, имеют равную величину, но противоположные знаки. Критическая температура такой системы, оцененная в работе [117], оказалась $T_C \approx 70$ К, что близко к максимуму реальной $T_C^{\max} = 58$ К для оксипниктидов.

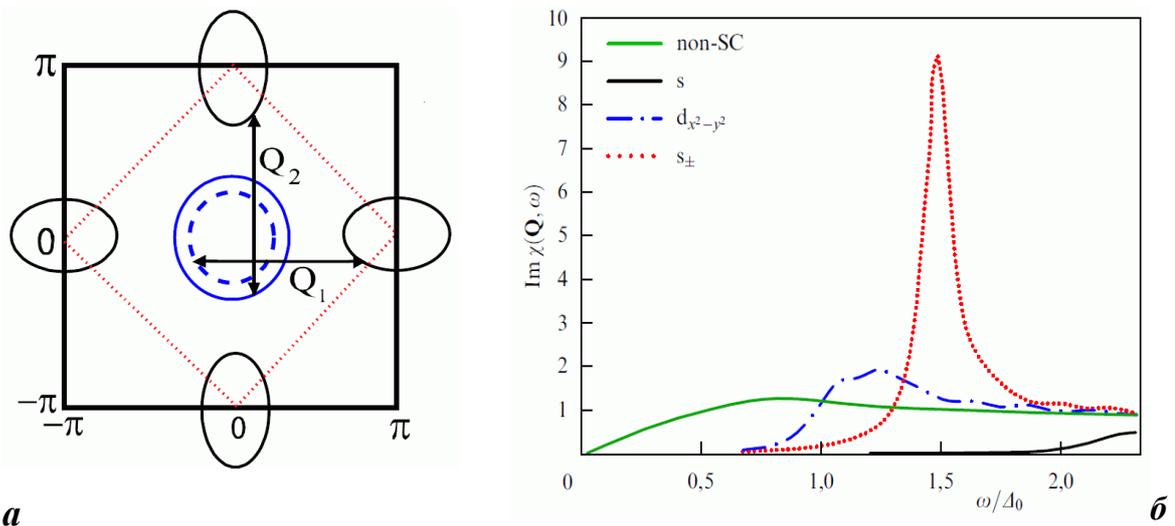


Рис. 1.10. (а) Схема поверхности Ферми в развернутой (сплошные прямые) и неразвернутой (пунктир) зоне Бриллюэна для оксипниктидов [109]. Стрелками показаны вектора нестинга Q_1 и Q_2 между электронными эллипсоидами в M -точке и дырочными цилиндрами в Γ -точке. (б) Теоретическая частотная зависимость динамической спиновой восприимчивости 1111-материалов: в несверхпроводящем состоянии (зеленая кривая) и в случаях s -волновой симметрии параметра порядка (черная кривая), $d_{x^2-y^2}$ (штрихпунктир) и s^\pm -симметрии («магнитный резонанс»; пунктир) [112].

s^\pm -теория получила дальнейшее развитие [18,118] и была расширена для случая различных амплитуд параметров порядка в электронных и дырочных зонах. Оказалось, что магнитные примеси не подавляют s^\pm -сверхпроводимость, т.к. переворачивают знак параметра порядка в процессе рассеяния пары [18]. Немангнитные примеси, напротив, влияют на s^\pm -материал так же, как магнитные — на

БКШ-сверхпроводник: эффективно уменьшают T_C [119]. Зависимость критической температуры от амплитуды рассеяния на немагнитных примесях, подробно изученная в работах [120,121], приведена на рис. 1.11. Рассмотрим три случая, соответствующие трем наборам констант взаимодействия $(\lambda_{11}, \lambda_{12}, \lambda_{21}, \lambda_{22})$ и различным знакам эффективной константы $\langle \lambda \rangle$: слабое межзонное взаимодействие с $(3; -0.2; -0.1; 0.5)$, $\langle \lambda \rangle > 0$ (фактически, фононный s^{++} -механизм с межзонным отталкиванием); промежуточный случай с $(2; -2; -1; 1)$, $\langle \lambda \rangle = 0$ и сильное межзонное взаимодействие («чистый» s^\pm) с $(1; -2; -1; 1)$ и $\langle \lambda \rangle < 0$. Хорошо видно, что если сверхпроводящие свойства определяются, в основном, внутризонным спариванием, то немагнитные примеси не влияют на T_C , аналогично БКШ-сверхпроводникам. При увеличении межзонного s^\pm -взаимодействия сверхпроводимость быстро разрушается и T_C почти экспоненциально падает до нуля. Таким образом, было показано [120], что s^\pm -состояние с сильным межзонным взаимодействием крайне нежизнеспособно при наличии немагнитных примесей. Однако, Ефремов, Голубов и Долгов, а также Онари и Контани [122] независимо показали, что даже в случае слабого межзонного взаимодействия на спиновых флуктуациях s^\pm -состояние устойчиво только в достаточно чистых образцах [120,121]. На рис. 1.12(а) показаны щелевые функции электронного и дырочного конденсатов в s^\pm - и s^{++} -системах (последняя соответствует двухщелевому сверхпроводнику с параметрами порядка одного знака, т.е. находящимися в фазе) при различных амплитудах межзонного рассеяния Γ_a ; набор констант $\{\lambda\}$ был взят такой же, как для вышеупомянутого случая $\langle \lambda \rangle > 0$. Можно заметить, что при увеличении Γ_a в обеих системах большая щель уменьшается, а малая — увеличивается. На зависимостях для плотности состояний в s^{++} -пределе (рис. 1.12(б), правая панель) это выражается в том, что резкие щелевые максимумы при $\Gamma_a = 0$ размываются и начинают сближаться друг с другом. В s^\pm -пределе малая щель, уменьшаясь, проходит через ноль, после чего меняет знак и увеличивается (рис. 1.12(а), левая панель). Таким образом, при определенной Γ_a становится возможным однощелевое состояние, за которым при увеличении рассеяния следует переход из s^\pm в s^{++} . Соответственно, при росте параметра Γ_a щелевой максимум плотности состояний в зоне с Δ_S , размываясь, сначала движется к нулю, затем исчезает, после чего снова появляется и сдвигается в

сторону максимума Δ_L . Подобное различие в поведении щелевых параметров может стать ключевым в определении типа межзонного спаривания, например, из туннельных экспериментов.

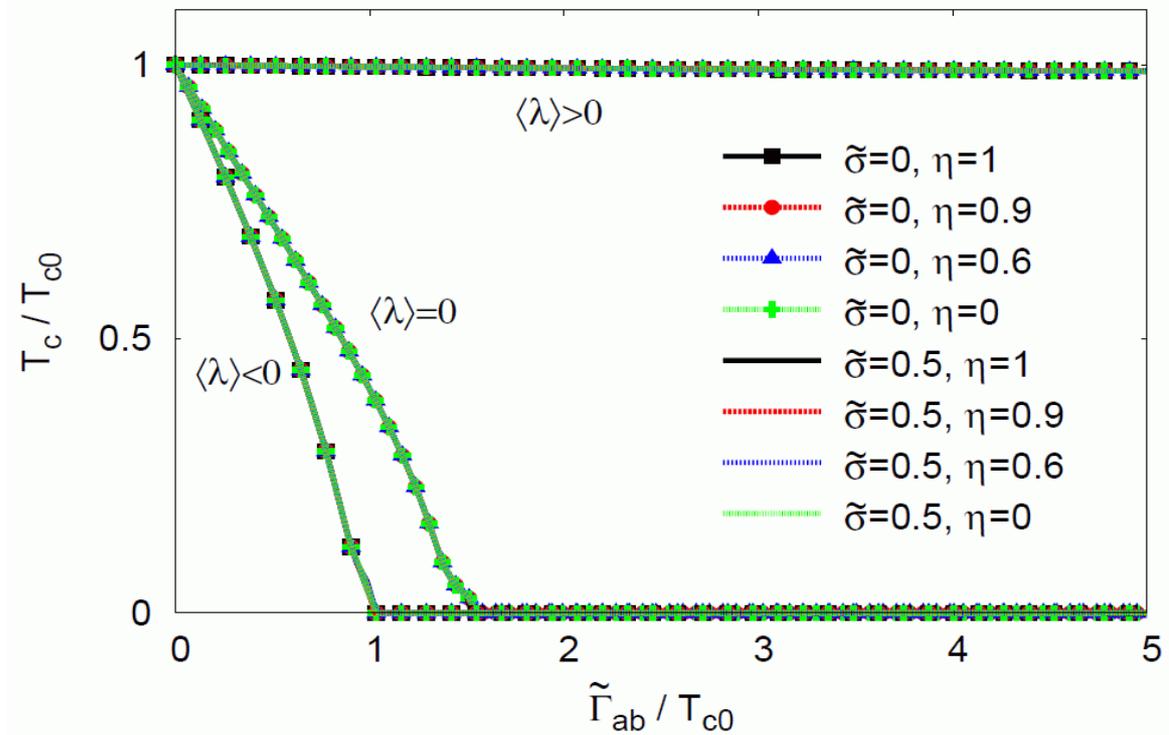


Рис. 1.11. Зависимость приведенной T_C от приведенной амплитуды межзонного рассеяния Γ_{ab} для случаев $\langle \lambda \rangle > 0$, $\langle \lambda \rangle = 0$ и $\langle \lambda \rangle < 0$ при различных соотношениях внутризонного и межзонного рассеяния $\eta = v_{ii}/v_{ij}$ и сечений рассеяния $\sigma = 0$ (слабое рассеяние), $\sigma = 0.5$ (сильное рассеяние) [120]. Критическая температура беспримесного материала обозначена как T_{c0} . Отношение плотностей состояний в зонах $N_S/N_L = 2$.

Однако, наука не стоит на месте: уже в 2010 году появились экспериментальные результаты, прямо противоречащие s^\pm -теории. Как показали резистивные измерения [123], сверхпроводимость оказывается более устойчивой к примесям, чем предсказывает s^\pm -теория: максимальное остаточное сопротивление, при котором T_C образцов становится равной нулю, примерно в 40 раз больше теоретического [122]. Более того, как показала фотоэмиссия с угловым разрешением, в соединении LiFeAs отсутствует нестинг и магнитный переход [124], а в селениде KFe_2Se_2 — дырочные зоны на поверхности Ферми [125]. Возникает вопрос: неужели в этих материалах, имеющих аналогичное строение сверхпроводящих FeAs/Se-слоев, реализуется другой механизм спаривания?

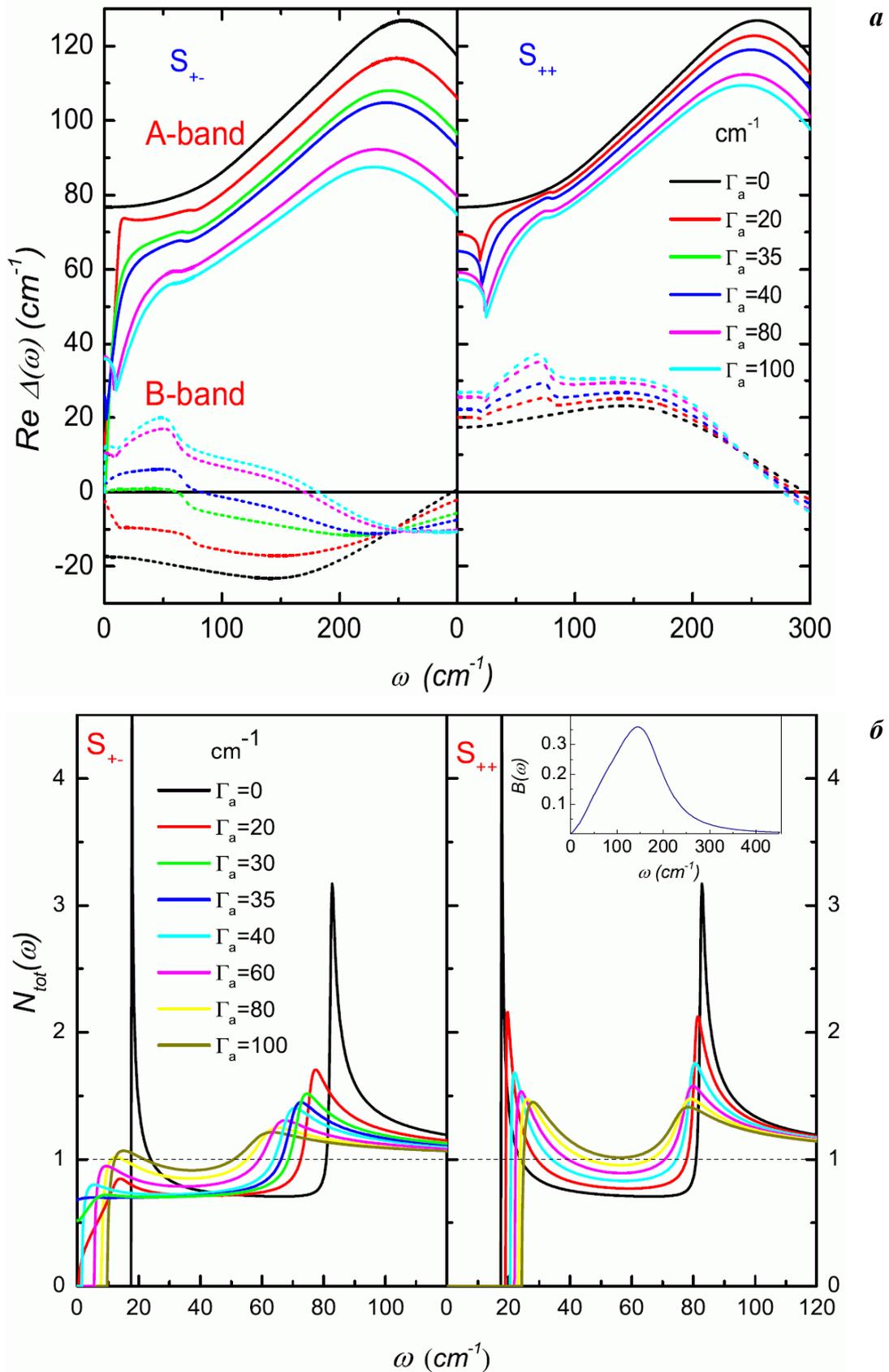


Рис. 1.12. Щелевые функции (а) и плотность состояний (на вставке — функция электрон-бозонного взаимодействия) (б) для дырочных (A-band) и электронных (B-band) зон в s^{\pm} -сверхпроводнике с $\langle \lambda \rangle > 0$ и s^{++} -сверхпроводнике в зависимости от амплитуды межзонного рассеяния Γ [121].

Так как желание связать сверхпроводимость пниктидов и купратов — систем, близких в антиферромагнетизму, — с взаимодействием на спиновых флуктуациях по ряду причин велико, теоретикам пришлось дополнительно расширить s^\pm -теорию для объяснения вышеупомянутых фактов [23–25,126,127]. В частности, была предложена универсальная модель [23,25] анизотропных параметров порядка, $\Delta_h(k) = \pm\Delta_h^0 + \Delta_h^1 \cos 2\theta$, $\Delta_e(k) = \pm\Delta_e^0 + \Delta_e^1 \cos 2\theta$, в дырочных и электронных зонах, соответственно. При слабом или умеренном допировании, согласно этой модели, сверхпроводимость возникает за счет сильного межзонного взаимодействия на спиновых флуктуациях. В случае сильного допирования (когда на поверхности Ферми остаются только электронные или только дырочные листы), знакопеременный параметр порядка также реализуется: может наблюдаться как d -волновая симметрия щели (если $\Delta^0 \ll \Delta^1$), так и s -волновая с анизотропией (если $\Delta^0 \gg \Delta^1$).

С другой стороны, принимая во внимание вышеуказанные проблемы и понимая необходимость поиска универсального механизма «железной» сверхпроводимости, Онари и др. [26,128,129] предложили модель спаривания в двухщелевом сверхпроводнике за счет орбитальных флуктуаций, усиливающихся за счет электрон-фононного взаимодействия. Авторы обращают внимание на то, что резонансный пик динамической восприимчивости, наблюдаемый в экспериментах по рассеянию нейтронов [108], менее ярко выражен по сравнению с предсказанным теоретически для s^\pm -модели, а также не всегда его положение удовлетворяет резонансному условию $E_{\text{res}} = 1.5\Delta$. Согласно теориям [26,128–130], спиновая восприимчивость s^{++} -сверхпроводника также должна иметь резонансоподобный максимум, но, по сравнению с системой, взаимодействующий через спиновые флуктуации, более широкий и расположенный на энергии $2\Delta < \omega_{\text{res}} < 4\Delta$. Итак, для объяснения механизма сверхпроводимости пниктидных систем, содержащих атомы железа, были предложены две конкурирующие s^{++} - и s^\pm -теории. При этом обе модели не отрицают важность электрон-фононного спаривания, определяющего внутризонное взаимодействие в каждом из сверхпроводящих конденсатов.

Одной из характерных особенностей двухщелевых сверхпроводников является присутствие леггеттовской плазменной моды [131]. Впервые обнаруженная в $\text{Mg}(\text{Al})\text{B}_2$ [132,133], она, естественно, стала предметом теоретических исследова-

ний применительно к железосодержащим сверхпроводникам [134–136]. Леггеттовские плазмоны можно наблюдать экспериментально, если их энергия не превышает удвоенной величины меньшей щели: $\omega_L \leq 2\Delta_S$ [131]. Влияние концентрации допанта и амплитуд щелей в пниктидах на энергию леггеттовских колебаний было подробно исследовано в [134]. Расчеты показали, что в случае знакопеременной s^\pm -щели леггеттовская мода существует лишь в узкой области слабого допирования. Основываясь на утверждении, что увеличение концентрации допанта ведет к усилению анизотропии щели (т.е. увеличению отношения $\Delta_S^{\max}(k)/\Delta_S^{\min}(k)$) [137,138], авторы [134] приходят к выводу: при сильном допировании ω_L начинает превышать $2\Delta_S^{\min}$, и леггеттовская мода эффективно затухает. В частности, если параметр порядка имеет точки нулей в k -пространстве, то леггеттовские плазменные резонансы не наблюдаются никогда. На данный момент об экспериментальном обнаружении леггеттовской моды в железосодержащих сверхпроводниках не сообщалось.

§ 1.3. Экспериментальные исследования двухщелевой сверхпроводимости в соединениях $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (Ln = лантаноид)

Хотя класс оксипниктидов был открыт первым среди железосодержащих сверхпроводников и на данный момент наиболее интенсивно исследован, существующие экспериментальные данные достаточно противоречивы. До сих пор не достигнут консенсус в определении количества сверхпроводящих параметров порядка, их величин и распределения в импульсном пространстве [139]; нет единого мнения по поводу механизма сверхпроводимости. Одна из причин расхождения результатов, получаемых как разными, так и аналогичными экспериментальными методами, заключается в том, что на сегодняшний день нет монокристаллов 1111 достаточно больших размеров (хотя бы миллиметровых), поэтому большинство измерений проводится на поликристаллических образцах. Более того, обычно методы, чувствительные к фазе параметра порядка (ARPES, ЯМР), дают большие погрешности в определении амплитуды щели и наоборот: традиционные туннельные методики практически не дают информации об анизотропии щели. Мы начнем обзор экспериментальных исследований сверхпроводящих свойств оксипниктидов с наиболее распространенного туннельного метода — андреевской спектроскопии точечных контактов (ТК) нормальный металл – сверхпроводник (NS). Чтобы иметь возможность сравнивать данные для разных 1111 ($T_C = 20 \div 53$ К), мы будем рассматривать не только полученные значения щелей, но также их характеристических отношений $2\Delta/k_B T_C$, которые, как ожидается [27], остаются примерно постоянными для всех 1111.

В работах группы Гоннелли (Политехнический институт Турина, Италия) используется классическая методика изготовления ТК (назовем ее «жесткой»; рис. 1.13(а)), где в поверхность сверхпроводникового образца впрессовывается игла (выполняющая роль N-электрода), что, по мнению авторов [140,141], обеспечивает механическую прочность и контролируемое (путем настройки силы давления) сопротивление контакта; а также т.н. «мягкую» методику (рис. 1.13(б)), в которой контакт формируется путем примазывания серебряной пастой тонкой золотой проволоки. Оказалось, что поверхность поликристаллов 1111 плохо сма-

чивается серебряной пастой, что вынудило экспериментаторов пропускать через проволоку импульсы тока большой силы, буквально «вплавляя» ее в образец, а позже — пользоваться, в основном, методом впрессовывания. В обоих случаях, очевидно, схема крепления токовых и потенциальных контактов к образцу — трехточечная, а измерительный ток пропускается непосредственно через контактную область, при этом возникает опасность ее перегрева. Более того, по мнению некоторых экспериментаторов [142], обе методики, стремясь обеспечить механическую прочность контакта, оказывают сильнейшее воздействие на кристаллическую структуру приповерхностного слоя образца: впрессовывание иглы или «приваривание» импульсом тока проволоки частично разрушает поверхность (пленку оксида или деградировавший слой сверхпроводника), образуя тысячи NIS-туннельных (в качестве изолятора выступает неразрушенный поверхностный слой толщиной, обычно, $\sim 100 \text{ \AA}$), NS-андреевских («закоротки», сформированные посредством разрушенного поверхностного слоя) или термических контактов с неконтролируемой геометрией в параллель, поэтому эксперименты, поставленные подобным образом, вряд ли можно считать чистыми. Хотя, авторы [140,141] указывают на некоторые достоинства своих методик, а именно: механическая и термическая стабильность, возможность контролируемо получать контакты в *ab*- или *c*-направлениях (для монокристаллов) и работать даже с микроскопическими образцами. Далее, если диаметр получаемого контакта настолько мал, что оказывается много меньше квазичастичной длины свободного пробега, т.е. находится в баллистическом режиме [143], авторы аппроксимируют спектр динамической проводимости моделью Блондера — Тинкхама — Клапвика (БТК) [144] с учетом γ (для двухщелевого сверхпроводника) подгоночных параметров: прозрачности барьера и размытия (для каждой из зон), весового коэффициента и непосредственно величин щелей. Сравним данные работ групп Гоннелли [145–147] и Найдюка [148]. Группой Найдюка проводила измерения на пленках LaOFeAs и SmOFeAs , допированных фтором, с критическими температурами $T_C^{\text{La}} \approx 28 \text{ K}$ и $T_C^{\text{Sm}} \approx 30 \text{ K}$, соответственно. Полученные ими спектры ТК показаны на рис. 1.14 (а,б) снизу. Хорошо видно, что проводимость имеет ярко выраженные максимумы при малых смещениях, которые соответствуют щели с характеристическим

отношением БКШ порядка $2.5 \div 3.5$. Так как это значение не превышает БКШ-предел слабой связи 3.52, наблюдаемые особенности, очевидно, следует отнести к малой щели. Несмотря на то, что Найдюк и др. видят дополнительные особенности на больших смещениях, авторы относят их скорее к последствиям перегрева контакта, а не к андреевскому рефлексу от большой щели, т.к. эти особенности не воспроизводятся и плохо разрешаются на пленках. Таким образом, в работе [148] говорится об уверенном наблюдении лишь одной — малой — сверхпроводящей щели, температурная зависимость которой (рис. 1.14(д) — сплошные кружки, (з) — открытые кружки) соответствует БКШ-типу, а локальные критические температуры составляют порядка 18 К и 22 К, соответственно. Группа Гоннелли также наблюдала на спектрах относительно мощные особенности от малой щели с $2\Delta_S/k_B T_C \approx 2.5 \div 4$, которые, однако, достаточно быстро ослабляются и размываются при увеличении температуры, становясь неразличимыми на глаз при $T_C/2$ (рис. 1.14(г,ж)). Что касается большой щели, Гоннелли и др. относят ее андреевский рефлекс к еле заметным перегибам («плечам») на больших смещениях (которые соответствуют $2\Delta_L/k_B T_C \approx 7 \div 10$), ссылаясь на их воспроизводимость, хотя и сильную размытость. При этом достаточно четкие особенности при $V > 20$ мВ, почти всегда гораздо более интенсивные, чем «плечи» от большой щели, авторы либо никак не комментируют, либо относят к бозонным модам, на которых происходит спаривание (хотя, исходя из температурной зависимости такой «бозонной моды», приведенной в работе [149], ее энергия обращается в ноль одновременно с исчезновением сверхпроводимости, что маловероятно). Отметив также, что полученные величины характеристических отношений БКШ для малых щелей согласуются с данными группы Найдюка [148], Гоннелли и др. провели аппроксимацию спектров Найдюка двухщелевой БТК-моделью (рис. 1.14(а,б), нижняя панель; сплошные линии; однощелевая аппроксимация по БТК показана пунктирной линией) с целью описать в качестве андреевского рефлекса от большой щели наблюдаемые особенности при больших смещениях: на $dI(V)/dV$ -спектре ТК в La-1111 (рис. 1.14(б), внизу) Гоннелли и др. интерпретировали особенности на ~ 10 мВ как проявление большой щели (при этом максимум равной интенсивности на ~ 20 мВ игнорируется), а для Sm-1111 «плечи» на теоретической

кривой присутствуют, хотя никаким особенностям на экспериментальном спектре не соответствуют. Тем не менее, авторы [140,146] делают вывод о хорошем соответствии их данных и данных Найдюка и др. [148] в двухщелевом рассмотрении. Для получения температурных зависимостей щелей итальянская группа провела измерения спектров ТК в интервале температур $4.2 \text{ К} \leq T \leq T_C^A$, где «андреевская» критическая температура T_C^A означает переход контактной области в нормальное состояние и будет обозначаться далее T_C^{local} (соответствующие $dI(V)/dV$ -характеристики приведены на рис. 1.14(в,г,е,ж) жирными линиями: сплошными — данные, полученные Гоннелли и др. из эксперимента, штриховыми — рассчитанные теоретически группой Гоннелли для данных Найдюка и др.). Из-за сильной асимметрии спектров, которую можно объяснить влиянием поверхностных дефектов, каждая характеристика была нормирована на проводимость в нормальном состоянии. Температурные зависимости щелей, полученные в работах [140,145,147,148] на самариевых образцах, воспроизводят форму друг друга и соответствуют БКШ-типу. В то же время, на лантановых образцах Гоннелли и др. наблюдали уникальное поведение щелей (рис. 1.14(з)): большая щель резко закрывается уже при $\sim 2/3 T_C^{\text{local}}$, а Δ_S отклоняется от БКШ-типа и почти линейно движется к T_C . Подобное поведение щелей не описывается системой уравнений Москаленко и Сула [31–33] и не воспроизводится больше ни в одной работе по железосодержащим сверхпроводникам. Сами авторы также не дают объяснения такому поведению щелей, считая его «артефактом». В работе [150] по La-1111 исследуется влияние температуры на спектры NS-контактов с различными критическими температурами $T_C^{\text{local}} = 27.3 \div 31 \text{ К}$; по результатам измерений авторы построили зависимости полученных щелей от T_C^{local} . При $T_C^{\text{local}} \approx 27 \text{ К}$ параметры порядка были оценены как $\Delta_L \approx 10 \text{ мэВ}$, $\Delta_S \approx 3.8 \text{ мэВ}$ ($2\Delta_L/k_B T_C^{\text{local}} \approx 8.5$, $2\Delta_S/k_B T_C^{\text{local}} \approx 3.23$), а при увеличении критической температуры по данным [150] щели начинают сближаться, практически сливаясь в одну щель $\Delta^{\text{eff}} \approx 4.6 \text{ мэВ}$ при $T_C^{\text{local}} = 31 \text{ К}$ с характеристическим отношением $2\Delta^{\text{eff}}/k_B T_C^{\text{local}} \sim 3.4$, что в пределах погрешностей соответствует БКШ-пределу. Таким образом, при изменении критической температуры всего на $\sim 10\%$ ведущая щель в этих образцах меняется, по мнению авторов [150], в два раза! Помимо этого, исследователи обращают внима-

ние на шумоподобную тонкую структуру, которая появляется на спектрах при $V \sim 50 \div 60$ мВ: проводя измерения спектров динамической проводимости контактов до высоких температур, эти «псевдощелевые» структуры не исчезают вплоть до $T \approx 140$ К, что по порядку величины равно температуре Нееля для 1111. На основе этого совпадения делается вывод о важности спиновых флуктуаций в процессе образования куперовских пар.

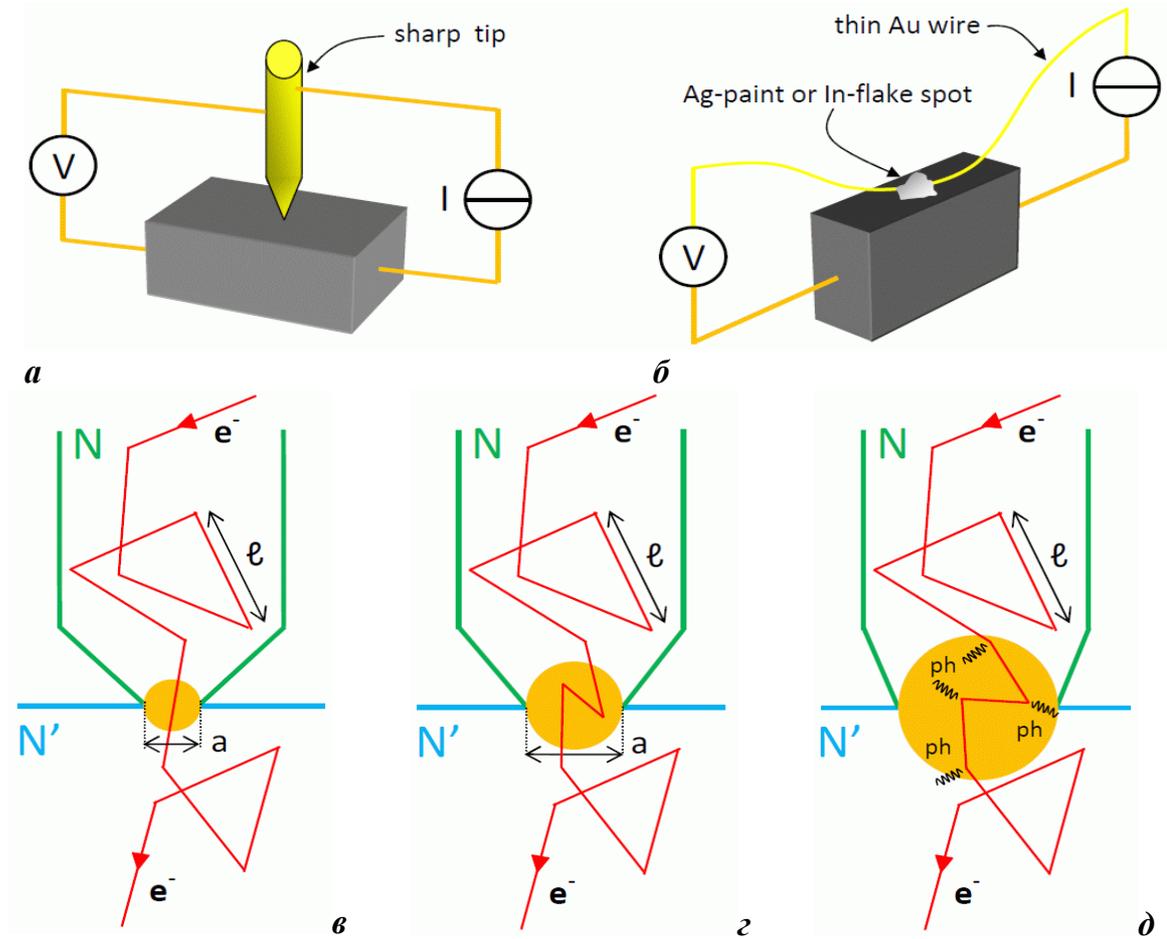


Рис. 1.13. Схема создания точечных контактов (а) методом впрессовывания иглы в поверхность образца и (б) «мягким» методом. Типы получаемых контактов: (в) баллистический или шарвинский (диаметр контакта a много меньше длины свободного пробега квазичастиц l), (г) промежуточный ($a \sim l$) и (д) термический ($a > l$). Рисунки взяты из работы [140].

В недавней работе группы Гоннелли [151] проведено исследование образцов $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{AsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ с $0 \leq x \leq 0.5$ и $13.5 \leq T_C \leq 52$ К. В результате были определены характеристические отношения $2\Delta_I/k_B T_C^{\text{local}} = 8 \div 22.3$ и $2\Delta_S/k_B T_C^{\text{local}} = 1.9 \div 6.8$ во всем интервале T_C . Такой разброс обусловлен, по мнению авторов, сильной асимметрией спектров ТК (положение щелевых особенностей при положительных

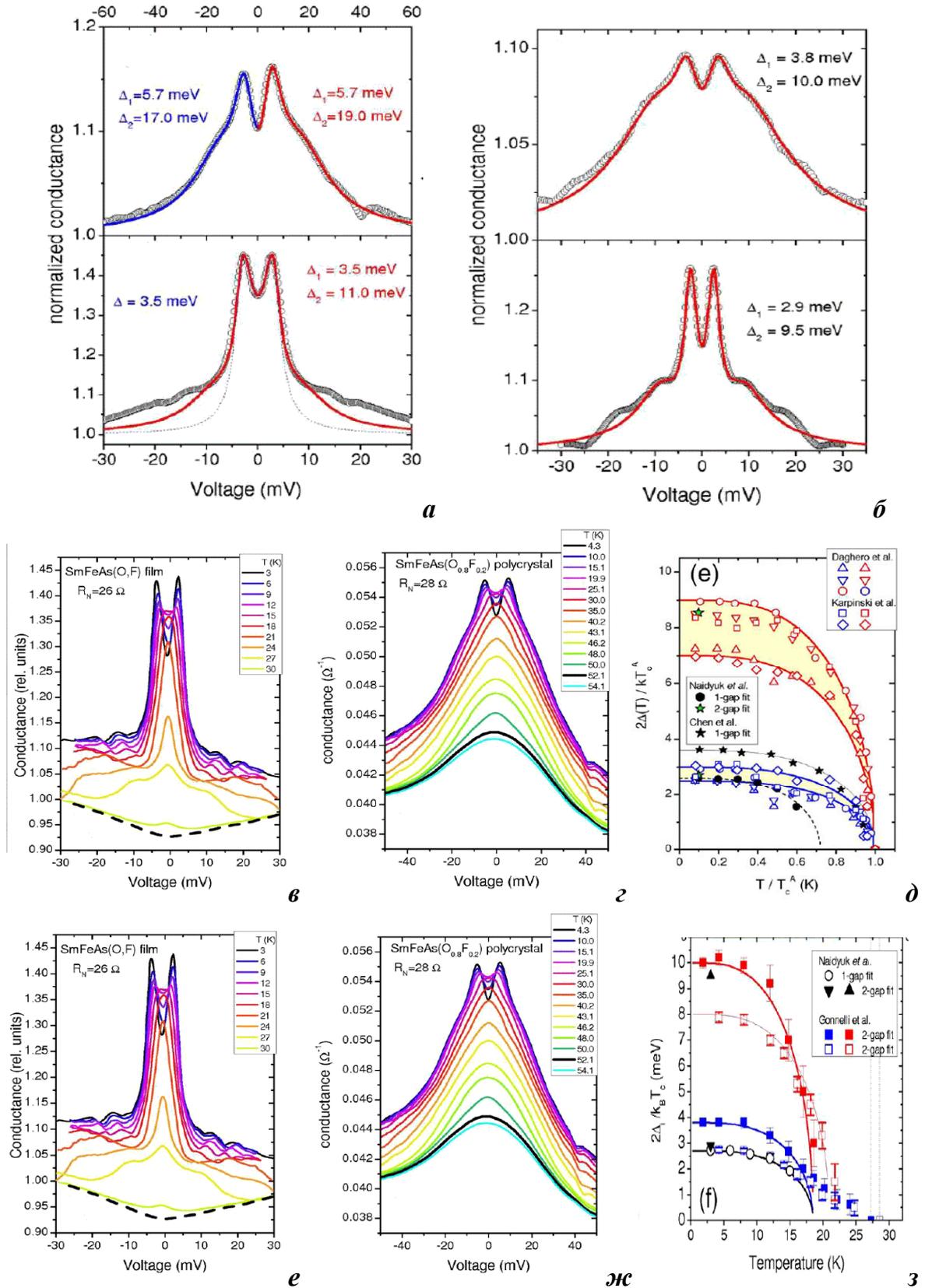


Рис. 1.14. Спектры динамической проводимости NS-контактов, полученные группой Найдюка на пленках (а,б — нижние панели, точки; в,е) и группой Гоннелли на поликристаллах (а,б — верхние панели; г,з), измеренные при $T = 4.2 \text{ K}$ (а,б) и до T_C (в,г,е,з), а также температурные зависимости щелей (д,з) в образцах $\text{LaO}(\text{F})\text{FeAs}$ (а,в,г,д) и $\text{SmO}(\text{F})\text{FeAs}$ (б,е,з,д). Взято из [141].

и отрицательных смещениях не совпадает); тем не менее, обе щели имеют тенденцию к линейному уменьшению при снижении T_C . Важно помнить, что на спектрах контактов, полученных этой группой в оксипниктидах, особенность от большой щели чаще всего практически не видна, что, скорее всего, значительно осложнило авторам работы задачу по аппроксимации в рамках модели БТК. К тому же точность определения параметров порядка $\Delta_{L,S}$ могла сильно пострадать из-за обилия подгоночных коэффициентов, необходимых для аппроксимации.

Напротив, в работах [81,152–158], проведенных аналогичным методом, характеристическое отношение для большой щели получилось заметно ниже.

Большинство NS-спектров, измеренных Вангом и соавторами в образцах $\text{SmO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ ($T_C \approx 51$ К) [155], содержат максимумы только от одной щели: в одних случаях на смещениях порядка 10 мВ, в других — на ≈ 4 мВ. Андреевские рефлексии обеих щелей одновременно эта группа видит крайне редко. Тем не менее, на построенной ими гистограмме амплитуды щелей группируются около двух значений (10.5 ± 0.5) и (3.7 ± 0.4), поэтому делается вывод о двухщелевой сверхпроводимости, а температурные зависимости щелей (полученные для разных контактов) близки к БКШ-типу.

Четкие, ярко выраженные максимумы не только от малой, но и от большой щели впервые были замечены на спектрах NS-контактов в монокристаллах Tb-1111 [156]. Определенные в этой работе характеристические отношения относительно невысоки: $2\Delta_L/k_B T_C \approx 3.9$ и $2\Delta_S/k_B T_C \approx 2.1$.

В работах [152,153] «жесткая» методика использовалась на поликристаллах Nd-1111 для создания туннельных NIS-контактов, где роль изолятора I играла подложка GaAs , закрепленная на поверхности сверхпроводящего образца; металлическая игла впresseвывалась в подложку. Экспериментаторы наблюдают в [152] резкие максимумы проводимости на $V = \Delta/e$, отвечающие большой щели с $2\Delta_L/k_B T_C \approx 6.4$, а внутри них — едва заметные особенности, предположительно, указывающие на существование малой щели с $2\Delta_S/k_B T_C \approx 2.8$; обе щели, как показала аппроксимация спектров, изотропны. Однако, для оценки характеристических отношений БКШ в статье [152] используют объемную T_C образца, определенную из температурной зависимости магнитной восприимчивости. В статье групп-

пы Танаки [153] характеристические отношения БКШ были определены как 6.2 ± 0.7 и 3.1 ± 0.3 для большой и малой щели, соответственно. Помимо щелевых особенностей, Танака и др. обращают внимание на воспроизводящуюся тонкую структуру, которая присутствует на спектрах вне туннельных максимумов при $V > \Delta_I/e$. Очевидно, что в случае сильной связи ($\lambda > 0.7$) на квазичастичной ветви будут наблюдаться резонансные особенности, обусловленные взаимодействием с фоннными модами, — фактически, функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$, «сдвинутая» по энергии на Δ . Сравнивая теоретически рассчитанную $\alpha^2F(\omega)$, экспериментально полученную фоннную плотность состояний (взятую из [159]) и тонкую структуру на своих спектрах и наблюдая их качественное соответствие, Танака и др. постулируют фоннную природу последней. Более того, оцененная из расчетов $\alpha^2F(\omega)$ по однощелевой s -волновой модели критическая температура $T_C^{\text{теор}} = 48.8$ К оказалась близка к $T_C^{\text{образца}} \approx 51$ К, что также подтверждает вывод [153] о сильном электрон-фоннном взаимодействии.

Значения $2\Delta/k_B T_C$, определенные в [152,153], а также результаты нашей работы хорошо согласуются с данными NS-андреевской спектроскопии, опубликованными в работе группы Самуэли [153], проведенной на поликристаллах $\text{NdO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ с объемной критической температурой $T_C \approx 51$ К. Авторы также стабильно наблюдают на спектрах ТК две особенности, которые соответствуют большой и малой щели с $2\Delta_I/k_B T_C^{\text{local}} = 5.7 \pm 0.5$, $2\Delta_S/k_B T_C^{\text{local}} = 2.6 \pm 0.1$.

Проводимость туннельных NIS-контактов исследовалась также в ряде работ по сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [160–165]. Для экспериментального определения типа симметрии параметра порядка в статье [162] представлены результаты численных расчетов влияния беспорядка на плотность состояний (фактически, туннельные спектры NIS-контактов) для случая s^{++} - и s^\pm -моделей, исходя из двухщелевой системы уравнений Москаленко и Сула (s^\pm симулируется приближением сильного межзонного взаимодействия $V_{ij} \gg V_{ii}$). Для этого измерения проводились на образцах Sm-1111 различного состава: допированных фтором (с $T_C \approx 45$ К) и оптимальных бесфторовых с дефицитом кислорода (с $T_C \approx 54$ К). На приведенных $dI(V)/dV$ -характеристиках щелевые особенности, в основном, сильно размыты, а четкие туннельные максимумы видны либо только

для большой, либо только для малой щели. Тем не менее, как отмечают авторы, спектры описываются двухщелевой моделью, причем положения особенностей от большой щели $10 \div 11$ мВ и от малой щели $3 \div 4$ мВ, полученные с разных образцов, совпадают, несмотря на различие объемных критических температур, что в свою очередь, ведет к сильно различающимся характеристическим отношениям БКШ: ~ 5.7 , ~ 2.1 (для образца с низкой T_C) и ~ 4.3 , ~ 1.3 (для образца с высокой T_C). Вероятно, причиной такого диссонанса служит использование объемной T_C вместо локальной при оценке $2\Delta_{L,S}/k_B T_C$ (можно предположить, что локальные T_C всех контактов не больше 45 К). Размытость туннельных максимумов рассматривается как неизбежное следствие подавления s^\pm -сверхпроводимости примесями. Авторы также обращают внимание на воспроизводящуюся V-образную форму туннельной проводимости при малых смещениях по напряжению, что по расчетам [162] может быть следствием смена знака параметра порядка.

Одновременно с этим, многие группы [148,150,157,158,160,163–165] наблюдали спектры NS- или NIS-контактов, где присутствуют особенности только от одной щели, у которой $2\Delta/k_B T_C \approx 3.5 \div 4.0$, что вполне соответствует слабой БКШ-подобной сверхпроводимости. Причин, по которым андреевские особенности от второй щели сильно размыты, может быть несколько: неконтролируемая ориентация кристаллитов, влияние поверхностных дефектов (наведение в реальном пространстве), неоднородностей, перегрев контактной области измерительным током, наконец, искажение структуры приповерхностного слоя образца под давлением иглы.

Довольно занимательная дискуссия возникла по вопросу о симметрии параметра порядка, который может быть косвенно определен ТК-спектроскопией. По расчетам [166], признаком нулей щели в k -пространстве может служить максимум динамической проводимости NS-контактов при $V = 0$. На спектрах, полученных в работах [81,145–148,150–154,160,163,164], проводимость в нуле имеет минимум, а в работе [157] наблюдался пик; в работах [155,156,158,162,165] были получены оба типа спектров. С одной стороны, это может быть следствием d -волновой симметрии щели, как, например, показано в [155,165]. С другой стороны, в [150,154,156] подчеркивается, что пик проводимости не воспроизводится. Его по-

явление, в частности, зависит от давления иглы на поверхность образца (а при измерениях «мягкой» методикой пик отсутствует), то есть, согласно выводам [154], особенность вблизи $V = 0$ не является внутренним свойством материала, а ее наличие носит случайный характер. Высказывалось предположение, что режим, в котором находится контакт, — баллистический или термический — также играет роль: неизбежное наличие параллельно соединенных контактов, часть из которых могут быть термическими, дает вклад в проводимость, образующий максимум при малых смещениях.

Группой Пономарева была опубликована статья [167], посвященная применению техники “break-junction” (контакт на микротрещине) для исследования сверхпроводящих свойств оптимально допированного $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$. На проводимости полученных симметричных SnS-контактов были обнаружены две субгармонические щелевые структуры, однозначно указывающие на присутствие двух щелей, для которых $2\Delta_L/k_B T_C = 3.6 \div 5.6$ и $2\Delta_S/k_B T_C = 0.7 \div 1.1$.

Симметричные джозефсоновские SIS-контакты были получены техникой “break-junction” на поликристаллах $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ ($T_C \approx 48$ К) группой Екино [160,161]. В работах этой группы также представлены результаты измерений NIS-спектров, сделанных на поверхности тех же образцов на сканирующем туннельном микроскопе. Оба метода дают примерно одинаковые величины большой щели $\Delta_L = 7 \div 10$ мэВ с $2\Delta_L/k_B T_C \approx 3 \div 4$; малую щель группе детектировать не удалось. На первый взгляд, такая согласованность кажется удивительной, ведь СТМ, работая с поверхностью, часто дает заниженные значения щелей по сравнению с объемными методами измерения. Оказалось, ответ прост: по предположению авторов, примесь SiO_2 , используемая в процессе синтеза образцов, могла оседать на поверхности кристаллитов, следовательно, служить изолирующей прослойкой в джозефсоновских контактах, если они формируются на межзеренных границах. В пользу такого объяснения, по мнению Екино и др., также говорит размытость и низкая интенсивность туннельных максимумов. Таким образом, с помощью “break-junction” в данном случае также, фактически, измерялись поверхностные величины щели. Поскольку работы группы Екино являются единственными из опубликованных (помимо работ нашей группы), использующими технику “break-junction”, будет разумно

обсудить эти данные подробнее, чтобы сравнить с результатами нашей работы. Глядя на туннельные спектры, показанные на рис. 2 в [160], нельзя не заметить максимумы на смещениях ~ 4 мВ: хотя они выражены слабее туннельных особенностей большой щели и не всегда видны из-за низкого качества межзеренных границ, на спектрах наиболее качественных контактов их положение воспроизводится, поэтому справедливо предположить, что они вызваны эффектом Джозефсона в зонах с малой щелью с амплитудой около 2 мВ. Это значение близко к полученному в нашей работе. К тому же, уширение максимумов большой щели может быть вызвано анизотропией щели $\sim 20\%$, что также соответствует нашим данным.

Величина щели рассчитывалась из температурных зависимостей лондонской глубины проникновения в работах [168–170]. В опубликованных на сегодня статьях авторы различают вклад только от одного сверхпроводящего конденсата, характеристическое отношение для которого не превышает БКШ-предел. В [170] значение $2\Delta/k_B T_C \approx 1.1 \ll 3.52$, поэтому полученный параметр порядка, скорее всего, является малой щелью. По другим данным, напротив, была оценена щель с $2\Delta/k_B T_C \geq 3.2$ [169], а в работе [168] — $2\Delta/k_B T_C \approx 3.4$ (максимальное значение получено на монокристалле). Так как процесс пересчета $\lambda_L(T)$ не учитывает анизотропию, а использует эффективную λ_L , усредненную к тому же по объему образца, точность определения щели этим методом невысока. Однако, результаты [168,169] весьма близки к пределу слабой связи, поэтому, учитывая вышеописанные факторы, можно предположить, что в двух последних работах авторы видят сильно редуцированную большую щель. Вместе с этим, авторы [168] не исключают возможность двухщелевой интерпретации экспериментальных зависимостей $\lambda_L(T)$. По их оценкам, аппроксимация дает для второй щели $2\Delta_X/k_B T_C \sim 2.2$. Трактовать данные, по мнению этой группы, можно по-разному: как две независимые щели, открывающиеся на разных участках поверхности Ферми, или как одну щель с сильной анизотропией, где определенные величины соответствуют ее максимальной и минимальной амплитудам. К сожалению, данный экспериментальный метод не позволяет различить эти два случая. Тем не менее, авторы всех трех работ сходятся во мнении, что щель имеет (расширенную) s -волновую симмет-

рию, т.к. полученные ими зависимости $\lambda_L(T)$ не могут быть адекватно аппроксимированы d -волновой моделью.

Данных по фотоэмиссионной спектроскопии углового разрешения (ARPES), разрешающих обе сверхпроводящие щели в оксипниктидах, пока нет. В единственной опубликованной статье на монокристаллах Nd-1111 приводятся спектры интенсивности на срезах поверхности Ферми около Γ -точки, где при $T < T_C \approx 53$ К хорошо видна большая щель, равная в среднем $\Delta \approx 15$ мэВ [171]. Этому значению соответствует $2\Delta/k_B T_C \approx 6.6$, что характерно для сильного электрон-бозонного взаимодействия [171]. Полученное угловое распределение щели в k -пространстве $\Delta(\theta)$ весьма неоднозначно: в пределах экспериментально измеренного сектора $\pi/4$ (для остальных углов этот сектор был симметрично отображен) щель колеблется в пределах $\pm 10\%$ достаточно равномерно и не повторяет ход базовой функции $\Delta + \Delta^0 \cos 4\theta$, построенной на рис. 3 из [171] для сравнения. Поэтому авторы не утверждают определенно, является ли наблюдаемый разброс следствием 20%-й анизотропии щели или это просто погрешность эксперимента. Единственный вывод, который они делают, — это отсутствие точек нулей щели в пределах дырочного Γ -цилиндра поверхности Ферми. Фотоэмиссия поликристаллов La-1111 [172] дает более низкое значение характеристического отношения: $2\Delta/k_B T_C \approx 3.6$ при аппроксимации s -волновой моделью или $2\Delta/k_B T_C \approx 4.1$ при возможной d -волновой симметрии.

Исследования оптических свойств поликристаллов $\text{NdO}_{0.82}\text{F}_{0.18}\text{FeAs}$ с $T_C \approx 52$ К подробно описаны в работе [103]. Согласно этим данным, интенсивность спектров оптической проводимости $\sigma(\omega)$ и коэффициента отражения $R(\omega)$, измеренные при $T < T_C$, понижается относительно интенсивности тех же спектров в нормальном состоянии при энергиях излучения $\omega \sim 300 \text{ см}^{-1}$, что соответствует открытию щели $\Delta \approx 19$ мэВ с $2\Delta/k_B T_C \approx 8$. На спектрах авторы также наблюдают максимумы с энергиями порядка 13, 32, 34 и 55 мэВ. Первые три из них можно интерпретировать как фононные моды неодима, принимая во внимание, что в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [159] они наблюдались на тех же смещениях. Как отмечалось выше, тонкая структура на спектрах NIS-контактов, измеренных Танакой и др. [153] на Nd-1111, также имеет максимумы на смещении

$(eV - \Delta) \approx 13$ и 33 мэВ. С другой стороны, энергия фононной моды неодима, определенная рамановской спектроскопией [173], оказалась ниже, около 21 мэВ.

В другой работе по инфракрасной спектроскопии [74], проведенной на поликристаллах $\text{LaO}(\text{F})\text{FeAs}$, диапазон значений характеристического отношения был определен как $3.5 \div 4.2$. Аналогичные значения $2\Delta/k_B T_C$ для единственной наблюдаемой щели в La-1111 были получены при измерениях теплоемкости [174] и первого критического поля [175]. Авторы последних двух работ утверждают, что данные наилучшим образом аппроксимируются d -волновой моделью.

Результаты ЯМР [80,123,176–179] на образцах La - и Pr -оксипниктидов плохо согласуются друг с другом. В статьях [176,177] были определены величины большой и малой сверхпроводящих щелей с достаточно высокими $2\Delta_L/k_B T_C \approx 7 \div 8$ и $2\Delta_S/k_B T_C \approx 2 \div 3$. При этом авторы [177] не исключают реализации d -волновой сверхпроводимости, а в [176,179] утверждается, что данные одинаково хорошо описываются двумя моделями на основе знакопеременной щели, s^\pm - и d -волновой. В работах [80,123, 178] заявлено о существовании только одной щели.

Для удобства сравнения сверхпроводящие щели и их характеристические отношения, полученные разными научными группами, приведены в таблицах 1.2 (результаты спектроскопии ТК) и 1.3 (результаты, полученные другими методами). По данным этих таблиц также построены зависимости сверхпроводящих щелей от T_C (рис. 1.15(а)) и $2\Delta/k_B T_C(T_C)$ (рис. 1.15(б)). Точки, соответствующие большой щели, показаны темными сплошными значками, малой щели — открытыми значками. БКШ-предел слабой связи показан сплошными линиями; пунктирные линии соответствуют проведенным в работе группы Гоннелли [141].

Из рис. 1.15 видно, что данные работ, в которых наблюдалась единственная щель (светлые значки), чаще всего соответствуют БКШ-пределу слабой связи 3.52. Кажется очевидным, что железосодержащие ВТСП, в том числе оксипниктиды, не являются классическими БКШ-образными сверхпроводниками. Поэтому можно предположить, что параметр порядка, который наблюдался авторами этих работ, соответствует значительно редуцированной ведущей щели Δ_L . Данные ТК-спектроскопии (кружки) имеют колоссальный разброс, что ставит под вопрос применимость этого метода к железосодержащим сверхпроводникам и сомни-

тельности выведенных в статье группы Гоннелли [141] зависимостей, показанных на рис. 1.15(б) пунктиром. Совокупность данных, полученных различными экспериментальными методами помимо ТК-спектроскопии (треугольники), а также данных, соответствующих единственной наблюдаемой щели, судя по всему, указывает на то, что сила связи куперовских пар, определяющая в рамках теории Элиашберга значение $2\Delta/k_B T_C$, аналогична для разных представителей семейства 1111 и практически не зависит от степени допирования этих материалов. Несмотря на огромный разброс, собранные экспериментальные данные (таблицы 1.2, 1.3 и рис. 1.15) демонстрируют присутствие двух независимых сверхпроводящих конденсатов во всем диапазоне исследованных T_C и допирования.

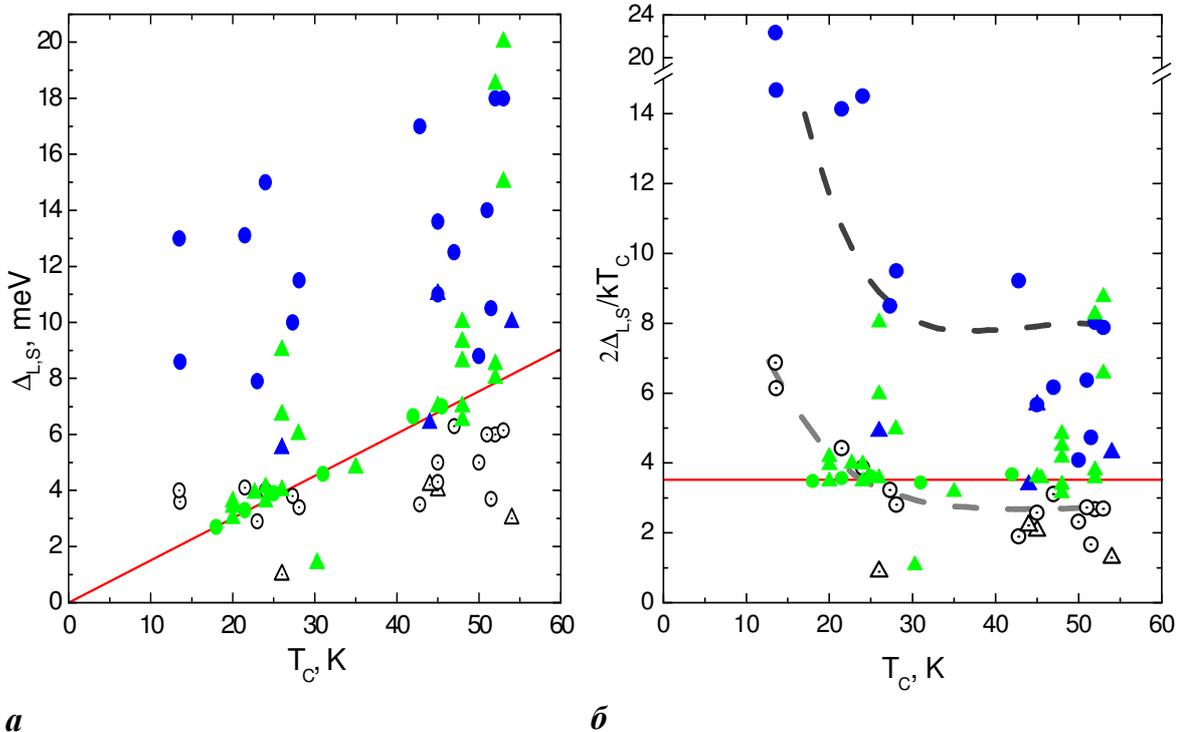


Рис. 1.15. Зависимости щелей (а) и их характеристических отношений БКШ (б) от T_C , построенные по данным таблиц 1.2 и 1.3. Точки, относящиеся к большой щели, показаны темными сплошными значками, малой щели — открытыми значками; данные работ, в которых наблюдалась единственная щель, — светлыми значками. Данные спектроскопии точечных контактов обозначены кружками, полученные другими методами — треугольниками. БКШ-предел слабой связи показан сплошными линиями; пунктирные линии соответствуют проведенным в работе Гоннелли [141].

	соединение, T_C , К	метод	$\Delta_{L,S}$, мэВ	$2\Delta/k_B T_C$
[151]	$\text{SmFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{AsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, 42.8* 21.5* 28.1* 13.6* 13.5* 24* 52*	PCAR	17; ~3.5 ~13.1; ~4.1 ~11.5; ~3.4 ~8.6; ~3.6 13; 4 ~15; ~4 ~18; ~6	~9.2, ~1.9 ~14.1, ~4.4 ~9.5, ~2.8 ~14.6, ~6.1 ~22.3, ~6.8 ~14.5, ~3.9 ~8, ~2.7
[145]	$\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$, 53*	PCAR	18 ± 3 6.15 ± 0.45	$7 \div 9$ $2.5 \div 3$
[150]	$\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$, 27.3*	PCAR	~10 ~3.8	8.5 ± 0.5 3.23 ± 0.34
[152]	$\text{NdFeAsO}_{0.7}$, 51	PCAR (NIS)	14 ± 1 6 ± 1	6.4 2.8
[153]	$\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, 47*	PCAR (NIS)	12.5 ± 0.5 6.3 ± 0.3	6.2 ± 0.7 3.1 ± 0.3
[154]	$\text{NdO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$, 45*	PCAR	11 ± 2 5 ± 1	5.7 ± 0.5 2.6 ± 0.1
[155]	$\text{SmO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$, 51.5	PCAR	10.5 ± 0.5 3.7 ± 0.4	~4.7 ~1.7
[156]	$\text{TbFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$, 50	PCAR	8.8 5	3.9 2.1
[81]	$\text{SmO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$, 42*	PCAR	6.65 ± 0.15	3.68
[148]	$\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, 21.5* (пленки)	PCAR	3.3	3.6
[157]	$\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}\text{FeAs}$, 25*	PCAR	3.9 ± 0.7	~3.6
[158]	$\text{NdO}_{0.85}\text{FeAs}$, 45.5*	PCAR	7	3.57
[148]	$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, 18* (пленки)	PCAR	2.7	3.5
[150]	$\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$, 31*	PCAR	4.59	~3.4

Таблица 1.2. Величины T_C (звездочка обозначает локальную критическую температуру, если она известна), щелей и характеристических отношений БКШ для оксиниктидов методом спектроскопии точечных контактов, представленные в литературе.

	соединение, T_C , К	метод	$\Delta_{L,S}$, мЭВ	$2\Delta_{L,S}/k_B T_C$
[160]	NdFeAsO _{0.9} F _{0.1} , 48	BJ (SIS)	7 ÷ 10	4.1 ± 0.7
[161]	NdFeAsO _{0.9} F _{0.1} , 48	СТМ, BJ (SIS)	6.5 ÷ 8.6	3 ÷ 4
[162]	SmFeAsO _{0.85} , 54 SmFeAsO _{0.9} F _{0.1} , 45	СТМ	10; 3 11; 4	~4.3, ~1.3 ~5.7, ~2.1
[163]	NdFeAsO _{0.86} F _{0.14} , 48	СТМ	9.3	4.3
[164]	SmFeAsO _{0.8} F _{0.2} , 45 (моно)	СТМ	7	3.6
[165]	SmFeAsO _{0.85} , 52	СТМ	8 ÷ 8.5	3.55 ÷ 3.8
[105]	LaFeAsO _{0.9} F _{0.1} , 26	BJ (SNS)	5.5 ± 1.0 1.0 ± 0.2	3.6 ÷ 5.6 > 1
[168]	SmFeAsO _{0.8} F _{0.2} , 44 (моно)	лондон. глуб. проникнов.	6.4 ± 0.7 ~4.2	~3.4 ± 0.4 ~2.2
[169]	PrFeAsO _{1-y} , 35 (моно)	лондон. глуб. проникнов.	≥ 4.8	≥ 3.2
[170]	La _{0.8} Th _{0.2} OFeAs, 30.3	лондон. глуб. проникнов.	1.4	~1.1
[171]	NdFeAsO _{0.9} F _{0.1} , 53 моно	ARPES	15 ± 1.5	~6.6
[172]	LaO _{0.93} F _{0.07} FeAs, 24	PES	3.6 (<i>s</i> -волн.)/ 4.1 (<i>d</i> -волн.)	3.6 ± 0.3 4.1 ± 0.3
[103]	NdO _{0.82} F _{0.18} FeAs, 52	ИК	18.5	8
[74]	LaO _{0.9} F _{0.1-δ} FeAs, 20	ИК	~3 ÷ 3.6	3.5 ÷ 4.2
[174]	LaO _{0.9} F _{0.1-δ} FeAs, 20	теплоемкость	3.4 ± 0.5	4
[175]	LaO _{0.9} F _{0.1} FeAs, 26	Н _{С1}	4.0 ± 0.6	~3.6
[176]	LaFeAsO _{0.92} F _{0.08} , 23	ЯМР	~7.9 ~2.9	~8 ~3
[123]	LaFeAsO _{0.89} F _{0.11} , 26	ЯМР	~6.7 ÷ 9	6 ÷ 8
[177]	PrFeAsO _{0.89} F _{0.11} , 45	ЯМР	~13.6 ~4.3	7 2.2
[80]	LaFeAsO _{0.6} , 28	ЯМР	~6	5
[178]	LaFeAsO _{0.89} F _{0.11} , 22.7	ЯМР	~3.9	4

Таблица 1.3. Величины T_C , щелей и характеристических отношений БКШ, полученные для оксиниктидов в литературе различными экспериментальными методами, за исключением ТК-спектроскопии (данные последней приведены в таблице 1.2).

Глава 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И АНАЛИЗА ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ КОНТАКТОВ НА МИКРОТРЕЩИНЕ В СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ОБРАЗЦАХ

Глава содержит описание методики измерений $R(T)$, $I(V)$ -, dI/dV -характеристик и техники приготовления туннельных контактов на микротрещине. Подробно рассматривается метод андреевской спектроскопии симметричных контактов сверхпроводник – нормальный металл – сверхпроводник для определения величин и степени анизотропии сверхпроводящих щелей. Приводится описание синтеза и характеристики использованных в работе образцов.

§ 2.1. Быстродействующая цифровая установка для записи $I(V)$ - и $dI(V)/dV$ -характеристик

Измерения температурных зависимостей сопротивления $R(T)$, вольтамперных характеристик $I(V)$ и динамической проводимости $dI(V)/dV$ проводились по четырехконтактной схеме подключения образца. Температура измерялась автоматически по изменению сопротивления калиброванного германиевого датчика, расположенного рядом с образцом. При каждом измерении значение тока в цепи термометра подбиралось максимально возможным, но не приводящим к разогреву германиевого резистора. В рабочем диапазоне $4 \div 150$ К термометр имеет абсолютную погрешность ~ 0.2 К и относительную — 0.1 % от измеряемой температуры.

ВАХ определялись методом фиксированного тока. Величина паразитных термо-ЭДС на токовых и потенциальных контактах записывалась при $I = 0$ и учитывалась в дальнейшем. Для записи дифференциальных характеристик dI/dV использовался модуляционный метод, реализованный с помощью автоматического цифрового моста высокого разрешения. Регистрация динамической проводимости оказывается технически существенно более трудной задачей, чем регистрация динамического сопротивления, однако в первом случае искажения dI/dV -характер-

ристики контакта, вносимые подключенными к образцу приборами, значительно легче учесть, т.к. проводимости параллельно включенных цепей складываются.

Измерительная установка собрана на базе многофункционального устройства ввода-вывода “АТ-МЮ-16Х” фирмы “National Instruments” и персонального компьютера на базе процессора “Pentium”. Частота преобразования аналог-цифра по одному каналу многоканального 16-битового аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с программируемым предусилителем составляет 100 кГц при максимальной чувствительности в униполярном режиме 1.5 мкВ, что позволяет записывать ВАХ джозефсоновских и андреевских контактов с достаточным разрешением и со скоростью, сравнимой с осциллографическим методом записи (максимальная полученная нами частота сканирования ВАХ составила 20 Гц при достаточном для анализа количестве точек на кривой).

Для подачи смещения на исследуемый контакт используется один из двух 16-битовых умножающих цифро-аналоговых преобразователей (ЦАП), расположенных на плате “АТ-МЮ-16Х” и обладающих максимальным током смещения 5 мА. Второй умножающий ЦАП питается внешним переменным напряжением синусоидальной формы (частота модуляции которого выбиралась в интервале 700 ÷ 900 Гц) и используется в компенсационных цепях в режиме записи dI/dV - и d^2I/dV^2 -характеристик туннельных контактов (рис. 2.1).

В основе работы автоматического цифрового моста лежит принцип модуляции пропускаемого через образец тока. Если полный ток, проходящий через образец, $I = I_0 + i \cos(\omega t)$, где $\omega = 2\pi f$, а i — амплитуда тока модуляции, то напряжение на контактах образца в этом случае может быть записано в виде разложения в ряд Тейлора:

$$V(I) = V(I_0) + \frac{dV}{dI}(I_0)i \cos(\omega t) + \frac{d^2V}{dI^2} \frac{i^2}{4} [1 + \cos(2\omega t)] + \dots$$

Отсюда следует, что если амплитуда переменного напряжения частоты f на потенциальных контактах образца $i \cdot dV/dI$ постоянна, то амплитуда модулирующего тока будет пропорциональна динамической проводимости $i \sim G(V) = dI(V)/dV$.

Модуляционный метод регистрации характеристик динамической проводимости контактов базируется на активной стабилизации амплитуды модулирующего напряжения на потенциальных контактах образца путем подбора амплитуды

тока модуляции. Для этого необходима специальная сервосистема на основе автоматической мостовой схемы, работающей на переменном токе. В этом, конечно же, состоит и основная трудность создания экспериментальной измерительной системы [180]. Экспериментальные установки для записи dI/dV -характеристик туннельных контактов, созданные на базе аналоговых приборов [181], тратят обычно на запись одной кривой от 15 до 20 минут. Отметим, что используемая в работе цифровая установка справляется с аналогичной задачей в среднем за 1–2 минуты при значительно лучшей точности регистрации. Опишем ее схему, представленную на рис. 2.1, более подробно.

Переменный ток модуляции поступает на исследуемый контакт через делитель со второго умножающего ЦАП. В зависимости от наклона ВАХ контакта при некоторой постоянной составляющей тока мы получаем с потенциальных контактов образца переменное напряжение некоторой амплитуды, которое сравнивается с эталонной амплитудой синусоидального напряжения той же частоты и фазы с эталонного сопротивления, величину которого можно варьировать, меняя тем самым эталонную амплитуду (менее 0.1 мВ в данной работе). Разность этих сигналов (так называемый сигнал разбаланса моста) поступает на селективный узкополосный усилитель с фазовым детектором (Lock-In нановольтметр), на вход синхронизации которого подается сигнал с того же генератора синусоиды. Работающий как нуль-детектор Lock-In передает усиленный и выделенный из помех сигнал разбаланса на один из каналов АЦП устройства ввода-вывода, где он преобразуется в цифровой код разбаланса моста (КРМ). ЭВМ в свою очередь следит за этим сигналом и, вырабатывая управляющий код, который подается на умножающий ЦАП, поддерживает переменный ток такой амплитуды, чтобы удерживать амплитуду переменного напряжения на измеряемом контакте равной эталонной, сохранить баланс моста и выполнить условие $i \cdot dV/dI = const$ во всех точках ВАХ.

Коэффициент масштабирования амплитуды модуляционного сигнала, установленный при окончательном балансе цифрового моста и записанный в 16 битах умножающего ЦАП, пропорционален углу наклона ВАХ в измеряемой точке. Только после того как система измерила производную ВАХ в зафиксированной по напряжению точке, постоянный ток через образец меняется, устанавливается

новое смещение, и измерительный цикл повторяется. С помощью измерения второй гармоники модуляционного сигнала также представляется возможным аппаратное получение второй производной $dI^2(V)/dV^2$.

Рассмотрим теперь функционирование управляющего модуля программы, работающего по указанному выше циклу с частотой повторения около 2 кГц и формирующего при каждом проходе управляющий код ПИД, включающий в себя три слагаемых: пропорционального, интегрального и дифференциального:

(ПИД) = $\alpha \cdot (KPM) + \beta \int (KPM) dt + \gamma \cdot (d(KPM) / dt)$. Наличие интеграла в управляющем коде переводит автоматическую систему в астатический режим, исключая статическую ошибку. Астатическим системам, однако, свойственны динамические ошибки, которые могут быть очень велики при быстром изменении контролируемого параметра (в динамическом режиме интеграл должен быстро меняться во времени) [180].

Нам удалось полностью исключить и динамическую ошибку при записи dI/dV -спектров, переведя нашу систему в квазистатический режим. Мы пользовались естественным свойством цифровой системы — ее дискретностью. Так как постоянный ток через контакт задается от одного из ЦАП'ов, напряжение на контакте можно менять дискретно. Поэтому, как уже было сказано, во время измерения динамической проводимости напряжение смещения на образце фиксируется.

При отладке цифрового моста основная трудность состоит в достижении устойчивого режима работы при сохранении высокой точности и высокого быстродействия. Ситуация усложняется тем, что, в принципе, «жесткость» системы сильно зависит от динамической проводимости образца и резко возрастает при $dI/dV \rightarrow 0$, что приводит к возникновению автоколебаний вблизи начала шкалы прибора. В управляющем модуле программы эта трудность устраняется введением регулируемой «жесткости» путем сильного ослабления величины КРМ-сигнала при подходе к началу шкалы. Средняя величина «жесткости» системы устанавливается выбором коэффициента β перед интегральным слагаемым в ПИД-коде.

В выражении для управляющего кода подбором коэффициентов α и γ перед линейным и дифференциальными слагаемыми, соответственно, удастся перевести систему на границу между автоколебательным и аperiodическим режима-

ми работы (рис. 2.2). Для удобства отладки системы управляющая программа была модифицирована нами таким образом, чтобы можно было регистрировать переходные процессы в реальном времени. В процессе оптимизации системы ее собственную частоту удалось поднять до $25 \div 50$ Гц. Из рис. 2.2 видно, что время измерения одной точки составляет примерно $20 \div 40$ мсек.

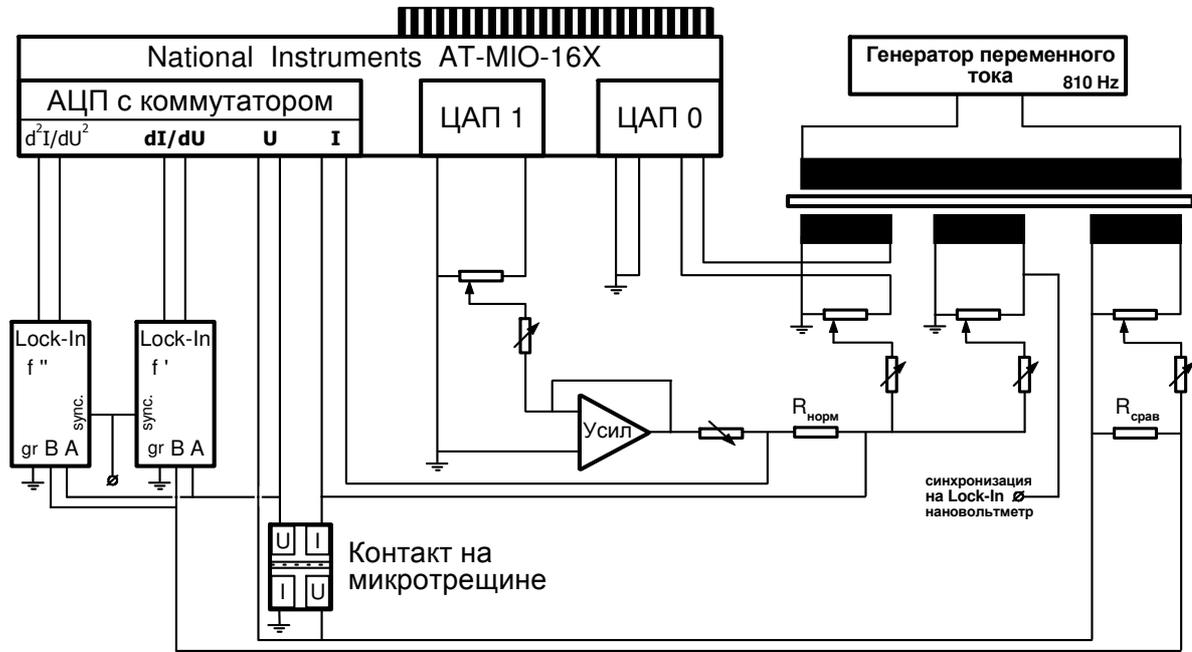
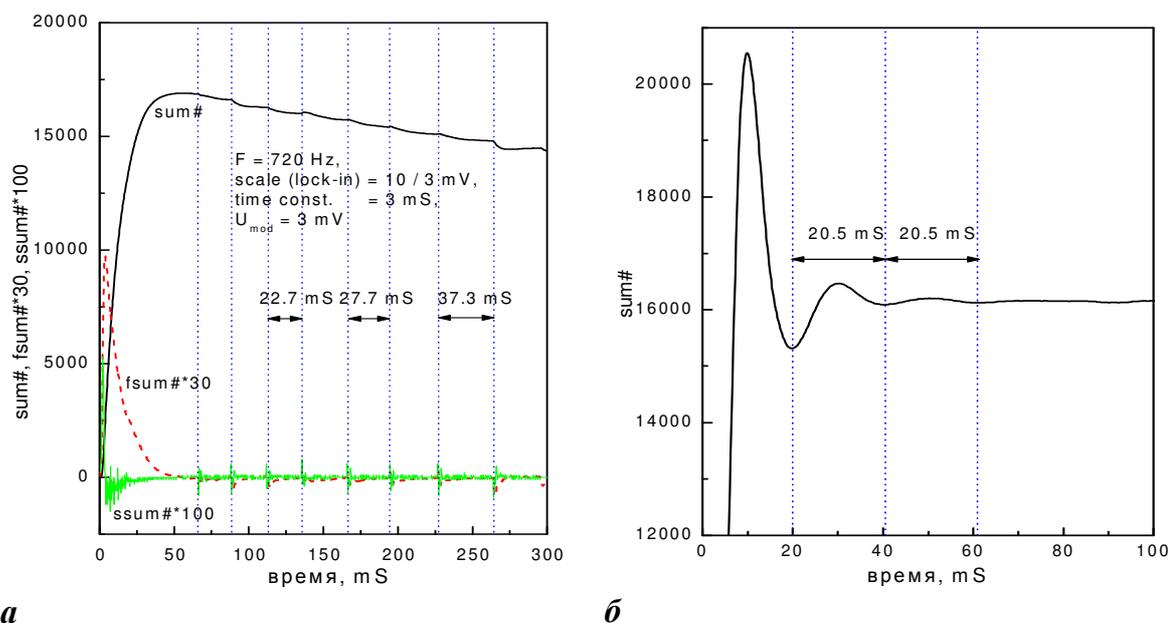


Рис. 2.1. Упрощенная блок-схема автоматического цифрового моста для записи $I(V)$ -, $dI(V)/dV$ - и $d^2I(V)/dV^2$ -характеристик (сверхпроводящих туннельных контактов). Рисунок взят из [182].

В качестве проверки автоматической системой записаны в прямом и обратном направлении $I(V)$ - и $dI(V)/dV$ -характеристики поляризованной диодной сборки. Гистерезиса, связанного с приборными эффектами, на обеих зависимостях не обнаружено в пределах нескольких вольт по смещению. При подключении параллельно диодной сборке омического сопротивления dI/dV -характеристика пробного образца смещается вверх по шкале проводимости строго параллельно, что является большим практическим преимуществом систем записи динамической проводимости по сравнению с системами записи динамического сопротивления. По измерениям ВАХ калиброванного омического сопротивления установлено, что наша система обладает достаточно высокой точностью — 0.05%.

Измерения температуры также автоматизированы. В качестве датчика используется германиевый резистор, заводская калибровочная кривая которого

$T(R)$, предварительно разбитая на части по всему рабочему температурному диапазону, была аппроксимирована экспоненциальными функциями, с помощью которых ЭВМ ставит в соответствие величине сопротивления датчика определенное значение температуры. Для определения сопротивления германиевого резистора используется четырехконтактная схема подключения, в которой задействованы два канала АЦП и один ЦАП многофункционального устройства “АТ-МЮ-16Х”, устанавливающий определенное значение тока на термометре $I_{\text{терм}}$. Величина $I_{\text{терм}}$ выбирается таким образом, чтобы падение напряжения на германиевом резисторе $U_{\text{терм}}$ не превышало 25 мВ в соответствии с рекомендациями изготовителя, при этом полярность тока инвертируется в течение одного цикла измерений. В этом цикле производится многократное измерение $I_{\text{терм}}$ и $U_{\text{терм}}$ с последующим усреднением значений в заданное количество раз (обычно от 400 до 2000, что занимает $80 \div 400$ мсек, соответственно). В результате удается минимизировать влияние сопротивления подводящих проводов, паразитных термо-ЭДС, случайных импульсных помех и исключить эффект саморазогрева датчика. Работоспособность системы проверена в реперных точках. Абсолютная точность в измерении температуры достигает 0.2 К, а относительная точность составляет примерно 0.002 К в интервале температур от 4 К до 150 К.



а **б**
Рис. 2.2. (а) Система слегка передемпфирована; (б) слегка недодемпфирована. $sum\#$ — текущее значения интеграла в ПИД-коде, $fsum\#$ — производная от $sum\#$, $ssum\#$ — вторая производная $sum\#$. Рисунок взят из [181].

§ 2.2. Методика приготовления контактов на микротрещине в сверхпроводниковых образцах и анализ метода измерений.

Для исследования сверхпроводящих свойств оксипниктидов проводились измерения вольтамперных ВАХ и спектров динамической проводимости $dI(V)/dV$ контактов типа сверхпроводник — нормальный металл — сверхпроводник (SnS), полученных на ступеньках и террасах криогенных сколов образцов этих соединений в интервале температур от $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C$.

В нашем эксперименте подобные контакты создавались с помощью техники “break-junction” [183]. В общем случае, создание контакта на микротрещине основано на образовании двух соприкасающихся криогенных сколов, полученных в объеме образца и разделенных областью слабой связи (ScS-контакт, где S — сверхпроводник, c — constriction, т.е. сужение, слабая связь). Методика подготовки образца к созданию контакта на микротрещине, использовавшаяся в наших измерениях, была впервые предложена Таси и др. в работе [184]. Образцы монтировались на подложку из фольгированного гетинакса (рис. 2.3). Подложка предварительно прикреплялась к П-образной пружине-столику из бериллиевой бронзы толщиной 0.2 мм. Поперечный разрез в подложке выполнен достаточно глубоким и служит концентратором механических напряжений. Фольга подложки разрезана на четыре прямоугольника, которые служат электрическими контактными площадками. К ним в углах припаяны проводники: два токовых и два потенциальных. Образец монтируется посередине подложки по четырехконтактной схеме для исключения неконтролируемого влияния контактов на ВАХ образца. На углы образца — тонкой прямоугольной пластинки с размерами примерно $3 \times 1.5 \times 0.2 \text{ мм}^3$ — наносятся массивные капли жидкого In-Ga припоя, с помощью которых образец закреплялся на пружинящем измерительном столике. Чтобы получить туннельный ток в *c*-направлении, слоистые монокристаллы располагаются таким образом, чтобы их кристаллографическая ось *c* была перпендикулярна плоскости подложки. При исследовании неориентированных поликристаллов какая-то часть образующих их зерен всегда расположена *ab*-плоскостью параллельно подложке. Применение эвтектики предохраняет образец от преждевременной поломки при неизбежных деформациях подложки в процессе монтажа и на начальном этапе охлаждения вставки. Микро-

трещина в кристаллах создается при гелиевой температуре с помощью микрометрического винта, который, прецизионно надавливая на П-образный пружинящий столик, изгибает гетинаксовую подложку с образцом вдоль концентратора напряжений (см. рис. 2.3), что при малых смещениях соответствует растяжению образца в направлении, перпендикулярном концентратору. Тогда крепко удерживаемый застывшим In-Ga припоем слоистый образец расслаивается в области концентратора именно вдоль ab -плоскостей; образуются два криогенных скола, разделенных областью слабой связи. Таким образом, в общем случае формируется симметричный туннельный ScS-контакт. При минимальной деформации подложки ток через такой контакт идет вдоль оси c .

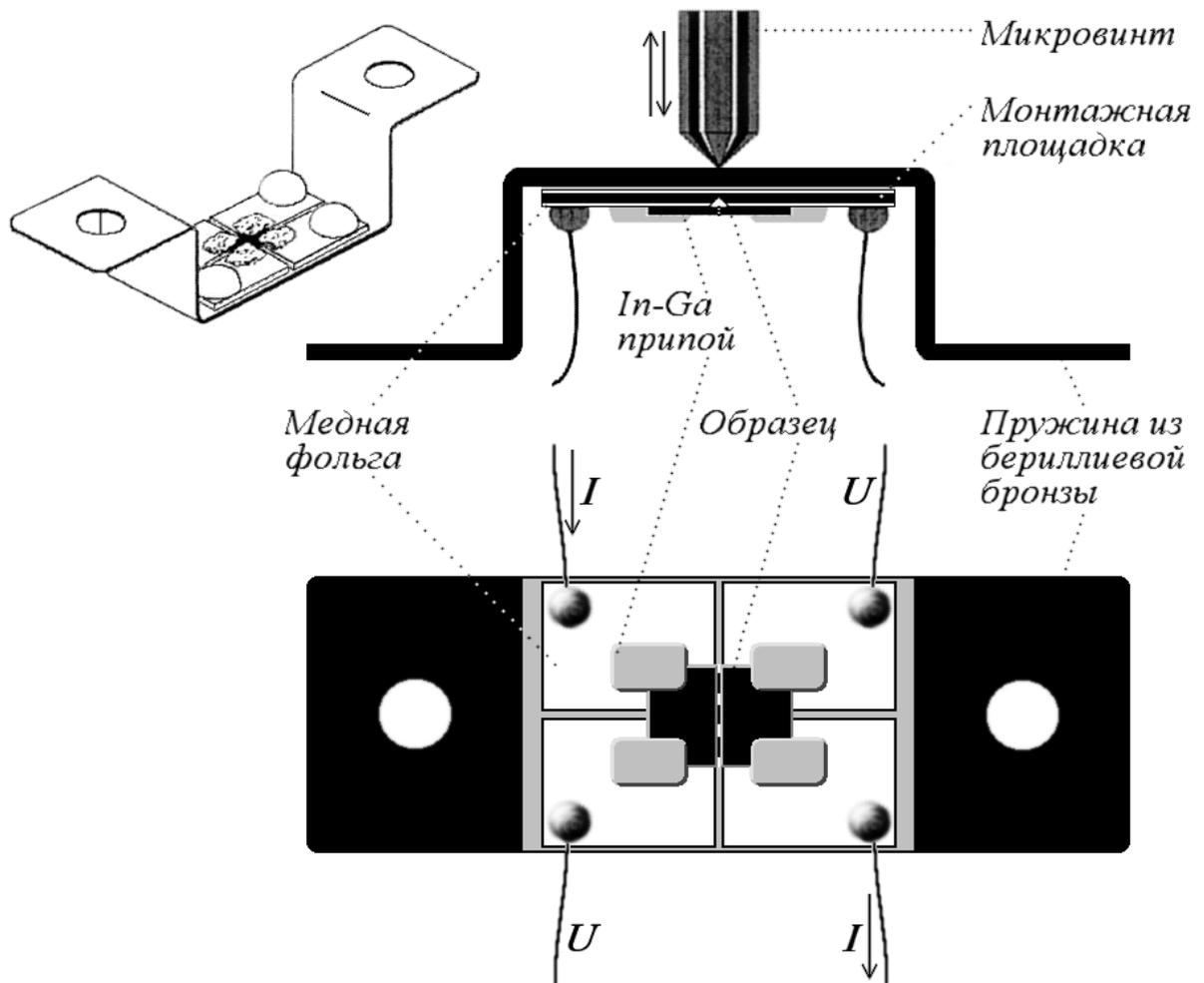


Рис. 2.3. Конструкция столика и схема установки образца на подложку по четырехточечной схеме для получения контактов на микротрещине (техника “break-junction”). Рисунок взят из [182].

Известно, что на криогенных сколах любых слоистых соединений образуются ступеньки и террасы. Высота таких ступенек кратна параметру решетки c . На ступеньки и террасы.

пеньках и террасах могут быть реализовываны не только одиночные ScS-контакты, но и стопочные структуры вида S–с–S–с–...–S. В нашем эксперименте на ВТСП-соединениях класса 1111 роль “S” играют сверхпроводящие блоки Fe-As, а в качестве слабой связи выступают спейсеры Ln–O (рис. 2.4, 2.5). Очевидно, что стопочный контакт электрически эквивалентен нескольким идентичным последовательно соединенным ScS-контактам.

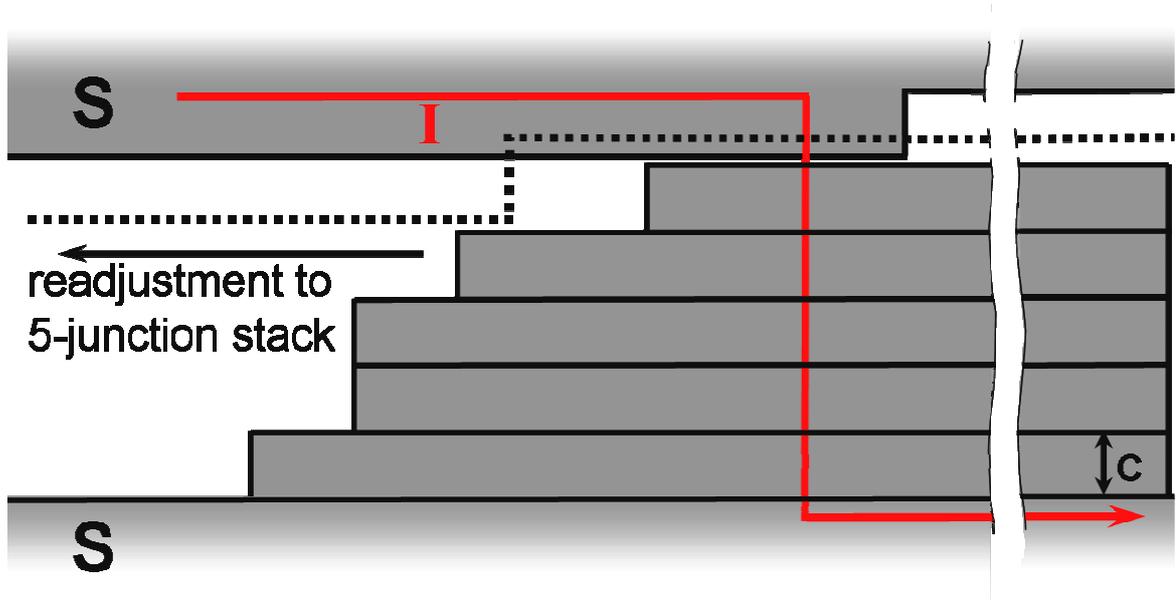


Рис. 2.4. Схема стопки из 6 контактов (черными линиями обозначены области слабой связи), образованной на ступеньках и террасах криогенного скола слоистого сверхпроводника, с туннельным током, протекающим вдоль c -направления. Пунктиром показан возможный перескок точки контакта на соседнюю террасу с образованием 5-контактной стопки в процессе механической перестройки.

Для оценки диаметра получаемых ScS-контактов возьмем наименьшее значение удельного сопротивления образца Gd-1111 в нормальном состоянии при 60 К (отвечающим, очевидно, наилучшему качеству межзеренных границ и, следовательно, наиболее приближенным к ρ_n монокристалла) $\rho_n(60 \text{ К}) \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Далее, принимая в расчет $\rho_n \times l \sim 10^{-10} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (l — длина свободного пробега квази-частиц), оцененное в [99,157] для оксипниктидов, получим минимальное эффективное значение $l_{\min} \sim 40 \text{ нм}$. Наконец, используя типичное сопротивление получаемых контактов на микротрещине $R = 6 \div 60 \text{ Ом}$ и формулу Шарвина для баллистического контакта $R = 4\rho_n \cdot l / (3\pi a^2)$ [143], можно оценить диаметр контакта $a = 8 \div 26 \text{ нм}$. Полученное значение оказалось меньше длины свободного пробега, $l/a \sim 1.5 \div 5$, таким образом, наши контакты находятся в баллистическом режиме.

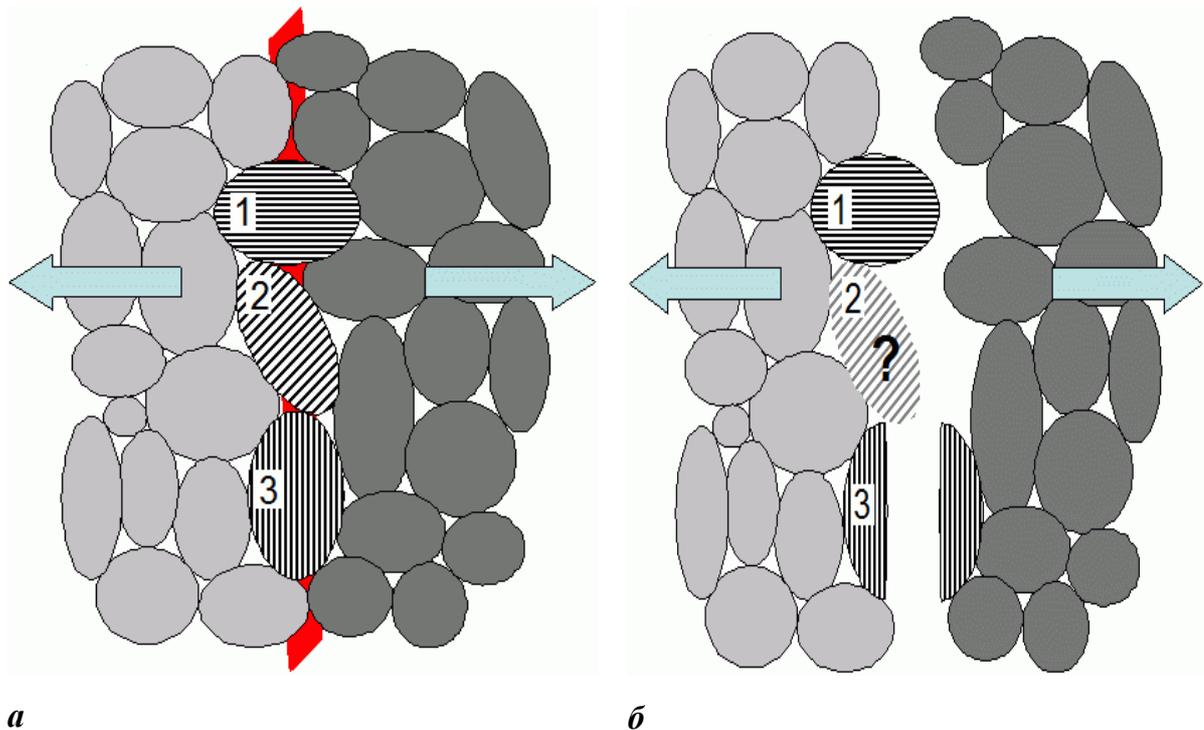


Рис. 2.5. Схема создания криогенного скола в слоистом поликристаллическом образце: (а) — до создания микротрещины, (б) — после создания микротрещины. У кристаллита №1 аб-плоскости перпендикулярны плоскости раскола, №2 — расположены под углом, у №3 — параллельны расколу. Рисунок предоставлен С. А. Кузьмичевым.

Используемая нами техника “break-junction” имеет ряд неоспоримых преимуществ перед традиционными туннельными методами:

а) использование чистых криогенных сколов в объеме образца. Известно, что поверхность многих материалов сильно подвержена деградации из-за находящихся на ней некомпенсированных химических связей, которые вследствие своей активности склонны к захвату молекул из окружающей среды и перестройке поверхности. Чем выше температура, тем выше химическая активность и тем быстрее загрязняется поверхность. Действительно, как было показано в [29], поверхность 1111-кристаллов оказывается заряженной. Более того, если какие-либо физические свойства вещества зависят от степени допирования, то к процессу загрязнения может прибавиться процесс потери допантов с поверхности, что, естественно, изменит свойства материала. Так, в сверхпроводниках значения щели и критической температуры T_C на поверхности кристалла могут заметно отличаться от подобных величин в объеме образца. Деградирующий слой полностью или частично теряет сверхпроводящие свойства, сильно затрудняя исследование свойств объемной сверхпроводимости, что хорошо известно по исследованию купратов и MgB_2 с помощью СТМ. Если

длина когерентности сверхпроводника ξ окажется меньше толщины поверхностного слоя, то протуннелировавшие сквозь него частицы уже не будут нести информацию об объемных свойствах материала. В наших экспериментах в процессе создания микротрещины сверхпроводящие берега образца не разводились на значительное расстояние, а прецизионно скользили друг относительно друга вдоль ab -плоскостей; получаемая микротрещина не видна даже при 100-кратном увеличении. При использовании техники “break-junction” поверхности защищены от деградации, вызванной проникновением грязи и примесей из атмосферы внутрь образца, а криогенные сколы остаются настолько чистыми, насколько это возможно. Более того, поскольку сверхпроводящие берега и область слабой связи образованы одним и тем же материалом, скорости квазичастиц в них отличаются незначительно. Это гарантирует отсутствие зарядов на поверхностях криогенных сколов [185]. Итак, в отличие от большинства туннельных методик, имеющих дело с поверхностью образцов и часто дающих редуцированные значения щелей (что может привести к неверным выводам о характере сверхпроводимости), техника “break-junction” обеспечивает высокое качество криогенных сколов. Это подтверждается наблюдением на спектрах проводимости не только основных щелевых особенностей, но и их тонкой структуры;

б) обеспечение локального измерения сверхпроводящих параметров (в пределах контактной области, диаметр которой, по нашим оценкам, $a = 10 \div 30$ нм).

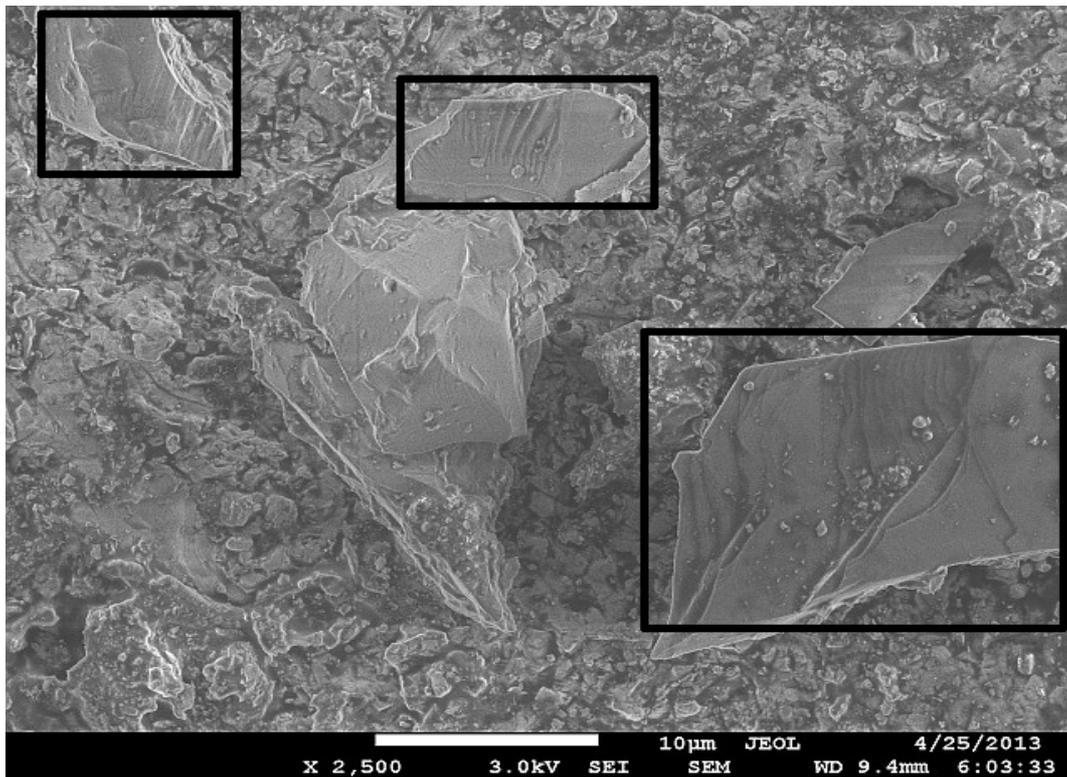
в) применимость как для моно-, так и для поликристаллических образцов слоистых соединений. В случае раскалывания поликристалла могут возникать как контакты зерно-зерно, так и связи, образованные соприкосновением террас одного кристаллита, разрушенного при создании микротрещины (кристаллит №3 на рис. 2.5; ab -плоскость примерно параллельна сколу). Можно показать, что если механическая связь между кристаллитами P_{grains} выше, чем сцепление ab -слоев решетки P_{layers} , то количество разломившихся зерен зависит от отношения $P_{\text{grains}}/P_{\text{layers}}$. Таким образом, для поликристаллов, синтезированных путем повторного отжига, следует ожидать высокий процент расслоившихся кристаллитов. Простой расчет показывает, что уже при $P_{\text{grains}}/P_{\text{layers}} = 1.1$ следует ожидать на сколе около 6 % расслоившихся зерен, а при $P_{\text{grains}}/P_{\text{layers}} = 2.5$ расколется примерно каждый второй кристаллит. На фотографии скола поликристалла Gd-1111, полученной на электронном микроскопе, рамками обведены расколовшиеся кристаллиты (рис. 2.6(а)): их характерный размер около 10 мкм. Увеличив фрагмент поверхности наиболее крупного из них (рис. 2.6(б)),

можно отчетливо увидеть ступеньки и террасы. Оцененный диаметр контакта на порядки меньше размера кристаллитов и средней ширины террас ($\sim 50 \div 500$ нм) расколовшихся кристаллитов (см. рис. 2.6(б)) — такой контакт по качеству не будет уступать созданному в монокристалле. Получение контакта несложно контролировать по значительному падению резкости особенностей на спектре динамической проводимости. Более того, использование данной методики на поликристаллах предпочтительнее, т.к. кристаллиты обычно химически более однородны, чем монокристаллы миллиметровых размеров, особенно, если синтез идет в градиенте температур и/или давлений;

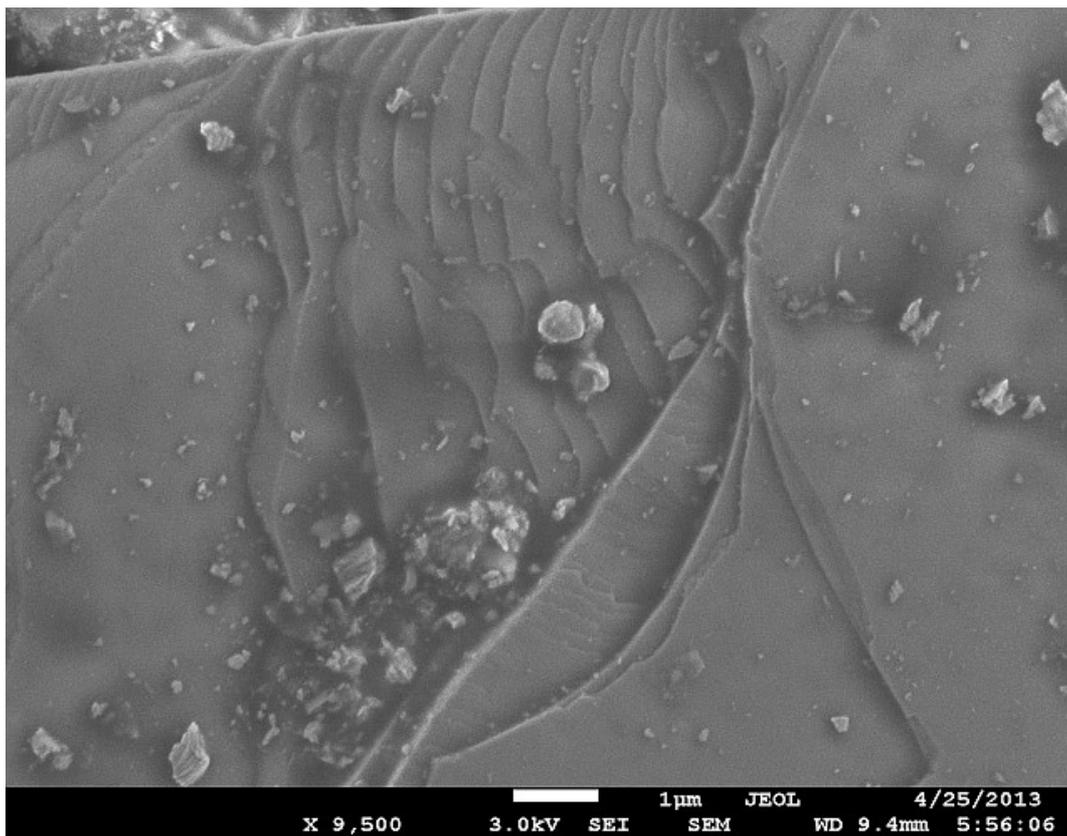
г) возможность получения десятков одиночных и стопочных контактов на сколах одного образца. Уникальным достоинством контакта на микротрещине является возможность его прецизионной регулировки в процессе эксперимента при низких температурах, что позволяет переходить от исследования свойств одной точки на поверхности криогенного скола к другой. Это позволяет получать десятки одиночных и стопочных контактов на одном и том же образце, сканируя криогенные сколы, собирать статистику данных и оценивать однородность образцов;

д) исключение перегрева исследуемой области и удаленности токовых контактов образца (истинное четырехточечное подключение контакта). Контакт на микротрещине естественным образом находится внутри образца и имеет, в отличие от NS-контактов и мезоструктур, хороший теплоотвод с обеих сторон;

е) возможность реализовать два метода исследования железосодержащих сверхпроводников – андреевскую и внутреннюю андреевскую спектроскопию. В последнем случае, работая на высококачественных естественных стопочных контактах, мы гарантированно измеряем объемные величины сверхпроводящих щелей (вклад поверхностных дефектов в проводимость обратно пропорционален количеству контактов, составляющих стопку).



a



б

Рис. 2.6. (а) Фотография криогенного скола в одном из образцов семейства 1111, сделанная с помощью электронного микроскопа. Рамками обозначены расколовшиеся кристаллиты. (б) Ступеньки и террасы на поверхности расколовшегося кристаллита. Фотографии сделаны К. С. Перваковым.

§ 2.3. Экспериментальные методы: андреевская и внутренняя андреевская спектроскопия

Чтобы лучше понять процесс многократных андреевских отражений, происходящий в SnS-контакте, рассмотрим для начала эффект одиночного андреевского отражения [186], которое совершается носителями тока в NS-интерфейсе. Электрон или дырка, баллистически двигаясь в тонком металлическом слое, толщина которого меньше длины свободного пробега квазичастицы ($2a \ll l$), под действием приложенного напряжения V при подходе к правому сверхпроводящему берегу набирает энергию eV (рис. 2.7). Если полная энергия квазичастицы меньше $E_F - \Delta$, где E_F — энергия Ферми, Δ — амплитуда сверхпроводящей щели, то квазичастица не может попасть в «валентную» зону правого сверхпроводника, потому что при $T \rightarrow 0$ в ней отсутствуют свободные состояния. Для фермиона с энергией, меньшей $E_F + \Delta$, проникновение в правый берег также невозможно, так как в зоне запрещенных энергий шириной 2Δ свободные состояния отсутствуют. Оказывается, что в этом случае квазичастица может отразиться от границы металл-сверхпроводник не обычным образом, изменив только нормальную компоненту вектора скорости, а «по-андреевски». При таком отражении у квазичастицы помимо знака заряда меняется знак как нормальной, так и тангенциальной составляющей скорости (это приводит к еще одному интересному свойству такого отражения — возвращению квазичастицы в место ее эмиссии в реальном пространстве; таким образом, даже атомарно гладкая сверхпроводящая поверхность является для квазичастиц «угловым отражателем», а не «зеркалом»). Оказавшийся на границе NS-интерфейса электрон может образовать куперовскую пару с другим электроном, обладающим противоположным спином и импульсом и подхваченным им с такого энергетического уровня в металле, чтобы суммарная энергия пары стала равной $2E_F$ (см. рис. 2.7). Т.к. дно зоны проводимости в металле находится обычно значительно ниже по энергии, чем верхний уровень «валентной» зоны сверхпроводника с энергией $E_F - \Delta$, то зона проводимости металла пересекает всю зону запрещенных энергий сверхпроводника, и, следовательно, вероятность найти в металле отвечающий всем этим условиям электрон для создания пары чрезвычайно высока. У получившейся куперовской пары суммарный спин

равен нулю, и она, будучи бозоном, может теперь попасть в конденсат, находящийся на E_F , и оказаться в правом сверхпроводящем берегу. Оставшаяся на NS-границе дырка начнет ускоряться в обратном направлении (т.к. разность потенциалов теперь будет разгонять положительно заряженный носитель тока), при этом обе компоненты скорости квазичастицы меняют знак.

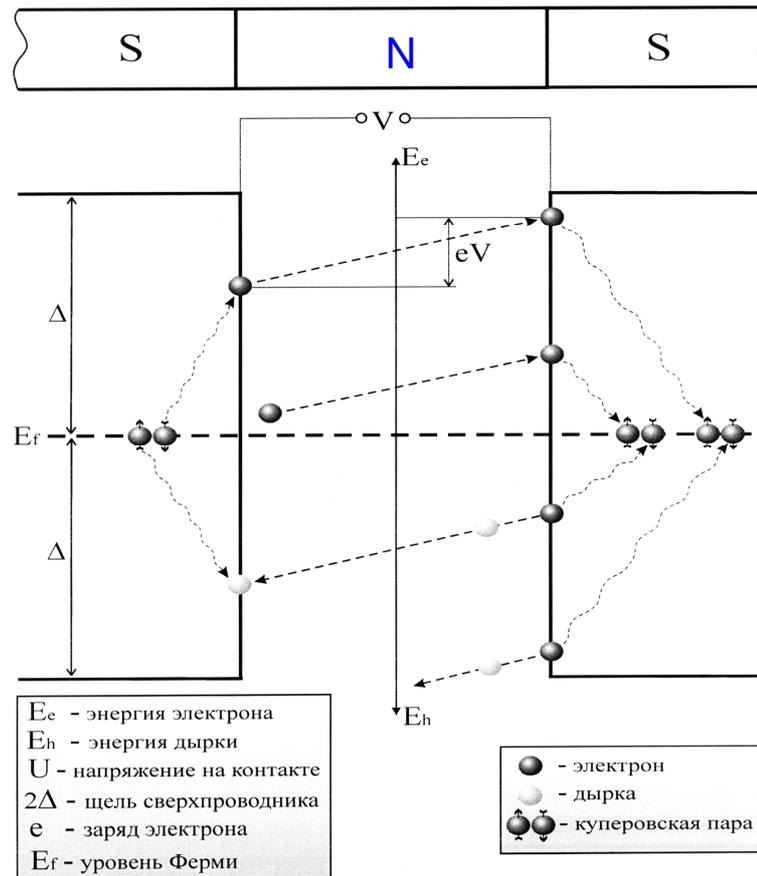


Рис. 2.7. Схема переноса куперовских пар в процессе многократных андреевских отражений [182] в контакте сверхпроводник — нормальный металл — сверхпроводник (SnS), где n — металлическом слой, толщина которого меньше длины свободного пробега квазичастицы ($a \ll l$). Для удобства энергия дырок отложена в противоположном направлении относительно энергии электронов (энергия всегда положительна, меняется только знак заряда квазичастицы).

В симметричном SnS-контакте дырка, баллистически пролетев слой нормального металла справа налево, также набирает энергию eV . Если энергия дырки больше $E_F + \Delta$, то дырка может вылететь на свободный уровень в зону проводимости левого сверхпроводника. Если ее энергия недостаточна, то, находясь на SN-границе, дырка рекомбинирует с одним электроном из пары в левом сверхпроводнике. Оставшийся от пары электрон имеет энергию, которой обладала дырка,

не отвечает более статистике сверхпроводящего конденсата и вынужден перейти в металл, где он продолжит набирать энергию, ускоряясь под действием напряжения. Процесс многократных андреевских отражений будет продолжаться, пока энергия находящейся в металлическом слое квазичастицы не превысит $E_F + \Delta$, что позволит ей вылететь на разрешенный уровень возбуждений выше щели.

Таким образом, всего лишь за одно андреевское отражение квазичастица увеличивает свою энергию на $2eV$, в левом сверхпроводнике уничтожается куперовская пара, а в правом она появляется. Это приводит к переносу куперовских пар и заметному избыточному току в областях малых смещений (так называемый «пьедестал»). При увеличении напряжения на контакте в тот момент, когда квазичастица может покинуть его пределы за меньшее количество отражений (ведь ее энергия будет возрастать быстрее), токоперенос падает. На динамической проводимости SnS-контакта это выражается минимумом при соответствующем смещении V . В целом, при смещениях $V_n = 2\Delta/en$, где n — натуральное число, возникает характерная серия таких особенностей — субгармоническая щелевая структура (СГС) [185,187,188]. Интенсивность этих минимумов для идеального SnS-контакта постепенно падает с ростом n . Теоретические зависимости андреевского тока от напряжения смещения для классических SnS-контактов с различным отношением l/a приведены на рис. 2.8. Положение минимумов СГС продолжает следовать приведенной выше формуле для V_n при любых температурах $0 < T < T_C$, несмотря на уменьшение амплитуды минимумов на $dI(V)/dV$ -спектре. Это описывается теорией Кюммеля с соавторами [185] для случая чистых (с высокой прозрачностью барьера) классических андреевских контактов с избыточным током в области малых смещений. Присутствие в районе малых смещений фута с наклоном, стремящимся к вертикали (и сопротивлением, много меньшим шарвиновского R_S [143] для этого же контакта), также является характерным признаком многократных андреевских отражений в SnS-контакте (см. рис. 2.8). При $V > 2\Delta/e$ ВАХ, наоборот, стремится к омической зависимости с сопротивлением R_S .

ВАХ SnS-контактов с высокой прозрачностью и избыточным током («пьедесталом») при $V \rightarrow 0$ [185], получение которых характерно для техники “break-junction”, отличаются от ВАХ квантовых точечных контактов с низкой

прозрачностью и дефицитом тока при $V \rightarrow 0$. В работе [189] показано, что с понижением прозрачности серия минимумов обращается в серию максимумов. В промежуточном случае это сказывается только на основной щелевой особенности ($n = 1$): здесь при $V = 2\Delta/e$ появляются структуры «минимум-максимум». Если поперечник контакта с высокой прозрачностью становится сравнимым с длиной свободного пробега ($2a \approx l$), то СГС размывается: наблюдается ограниченное число особенностей вплоть до единственного с $V = 2\Delta/e$. В случае сверхпроводников, в которых куперовские пары состоят из дырок, например, ВТСП-купратов, механизм многократных андреевских отражений не меняется. На ВАХ SnS-контакта в двухщелевом сверхпроводнике должны присутствовать две субгармонические щелевые структуры, от каждой из щелей.

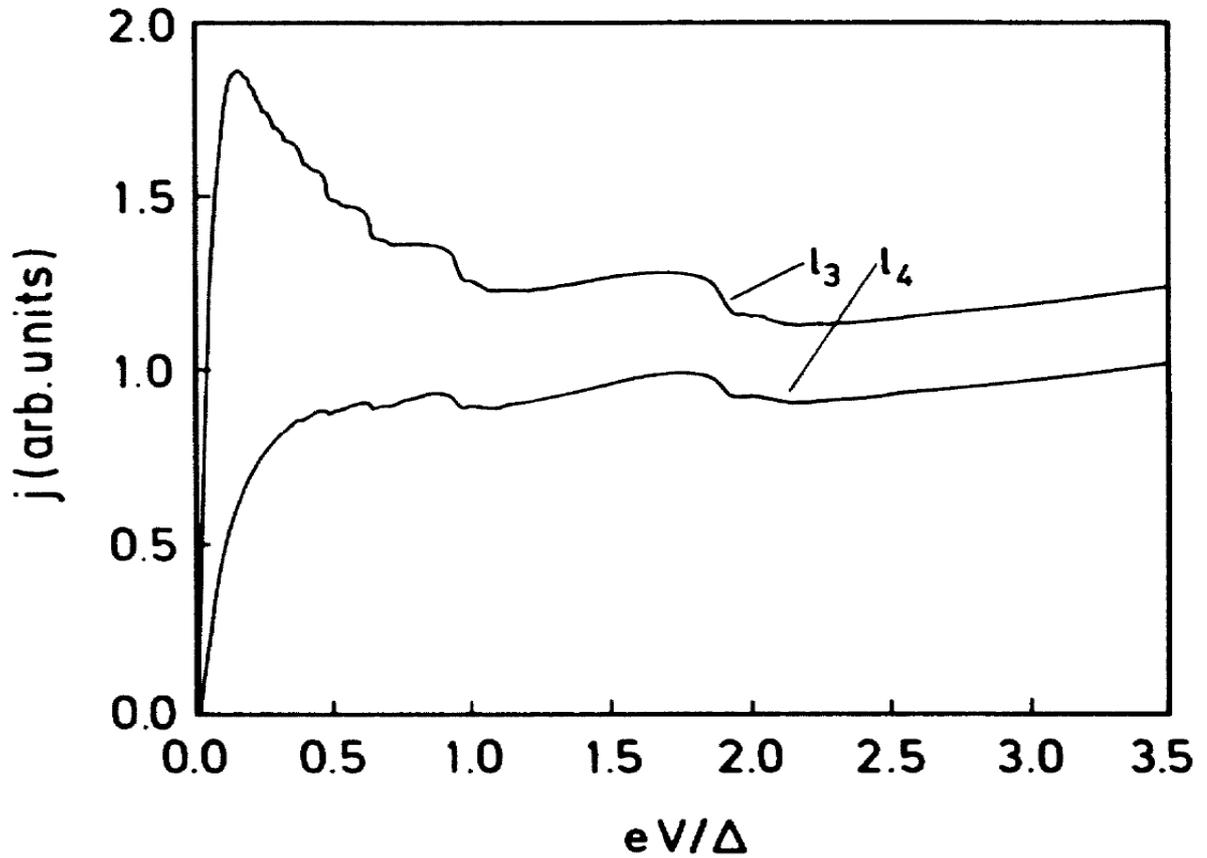


Рис. 2.8. Расчет зависимостей андреевского тока через SnS-контакт от смещения V , нормированного на величину (изотропной) сверхпроводящей щели [185], для длин свободного пробега квазичастиц $l_3 = 15a$ и $l_4 = 5a$ ($2a = 0.8 \text{ мкм}$) и толщины сверхпроводящих берегов $D = 7 \text{ мкм}$. Хорошо виден избыток тока («пьедестал») в области малых смещений напряжения. Несмотря на то что $T = 0.82T_C$, положение особенностей СГС отвечает формуле $V_n = 2\Delta/en$, $n = 1, 2, \dots$

В реальном SnS-контакте параметр порядка не исчезает скачком в металлическом слое, а претерпевает разрыв на NS-интерфейсе, после чего спадает экспоненциально и эффективно влияет на электронную подсистему на длине когерентности. Таким образом, из-за эффекта близости для идеального SnS-андреевского контакта ($l/2a > 100$; вероятность того, что отражение будет андреевским на границах щели, стремится к единице) возникает условие $2a > 2\xi$. Для БКШ-сверхпроводника вероятность андреевского отражения квазичастиц с энергиями выше Δ уменьшается как $P_{AR}(\epsilon > \Delta) = \frac{1}{\Delta^2} \left(\epsilon - \text{sgn } \epsilon \cdot \sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2} \right)^2$ [144,190], что, в принципе, позволяет пренебречь вкладом андреевских отражений квазичастиц с $E > \Delta$ в проводимость SnS-контакта [185]. Как было показано Г. Пленом [частное сообщение], в случае резкого снижения вероятности андреевских отражений для квазичастиц с энергиями, превосходящими границы щели, учет экспоненциального спада параметра порядка в n -области при расчетах влияет на результат минимально. Значит, можно предположить, что в контактах с отношением $l/2 < 2a < 2\xi$ также будет наблюдаться эффект многократных андреевских отражений.

В стопочных андреевских контактах реализуется эффект внутренних многократных андреевских отражений, аналогичный внутреннему эффекту Джозефсона [30,191–193]. Так как стопочный контакт представляет собой серию идентичных SnS-контактов, подключенных последовательно, смещение любых особенностей (проявляющих *объемные* свойства материала) на ВАХ и $dI(V)/dV$ стопочного контакта окажется в N раз больше (N — число контактов в стопке) по сравнению с характеристиками одиночного SnS-контакта. Подобная квантованность впервые наблюдалась на купратах [191–193], а впоследствии и на других слоистых сверхпроводниках [106,107,132,133,167,194–197]. Попытка объяснить получающиеся в эксперименте последовательные S-c-S-c-...-S-контакты не внутренними эффектами (реализующимися на естественных стопочных структурах), а получением цепочки из кристаллитов, соединенных межзеренными границами, не выдерживает критики. Из-за неэквивалентности таких границ положение основных щелевых особенностей будет случайным, а не кратным $2\Delta/e$; форма и тонкая структура особенностей не будет воспроизводиться при механической перестройке контакта. Более того, с увеличением в цепочке числа N зерен и межзе-

ренных границ, обладающих неэквивалентным сопротивлением в нормальном состоянии, выраженность особенностей на спектрах должна драматически падать. Нами же наблюдается прямо противоположное: с ростом N особенности становятся более резкими (рис. 2.9). Более того, положение и форма минимумов СГС *воспроизводятся* при масштабировании смещений на *целое* N , а также для одно-контактных характеристик, причем подобное мы наблюдаем и на *монокристаллах* слоистых сверхпроводников. Мы полагаем, что качество спектров увеличивается именно вследствие уменьшения влияния поверхности.

Недостатком техники получения контактов на микротрещине является невозможность установить геометрию контакта. Тем не менее, получение стопочных контактов однозначно указывает на транспорт вдоль c -направления кристаллической решетки, а набор значительной статистики данных позволяет убедиться в отсутствии влияния размерных эффектов на результаты исследований (т.к. геометрия и нормальное сопротивление каждого контакта случайны).

Используя SnS-андреевскую и внутреннюю андреевскую спектроскопию, мы в несколько раз увеличиваем точность определения Δ за счет следующих факторов:

- а) наличие СГС, состоящей из нескольких щелевых особенностей, позволяет определить щели из положений андреевских рефлексов, не прибегая к аппроксимации теоретическими моделями, как $\langle \Delta \rangle = \langle V_n \cdot ne/2 \rangle$ при любых температурах $0 < T < T_C$ (напротив, на спектрах несимметричных NS- и NIS-контактов присутствуют единственные щелевые особенности на $V = \Delta/e$, а на спектрах SIS-контактов — на $V = 2\Delta/e$, причем для вычисления $\Delta_{L,S}$ при $T > 0$ необходима аппроксимация динамической проводимости с учетом γ (для двухщелевого сверхпроводника) подгоночных параметров [144,198]);
- б) высокое качество $I(V)$ - $dI(V)/dV$ -характеристик;
- в) *локальное* измерение *объемных* величин щелей на стопочных контактах;
- г) возможность определения локальной критической температуры контакта с диаметром $10 \div 100$ нм;
- д) возможность исследовать тонкую структуру андреевских минимумов и их симметрию и делать выводы об анизотропии щели.

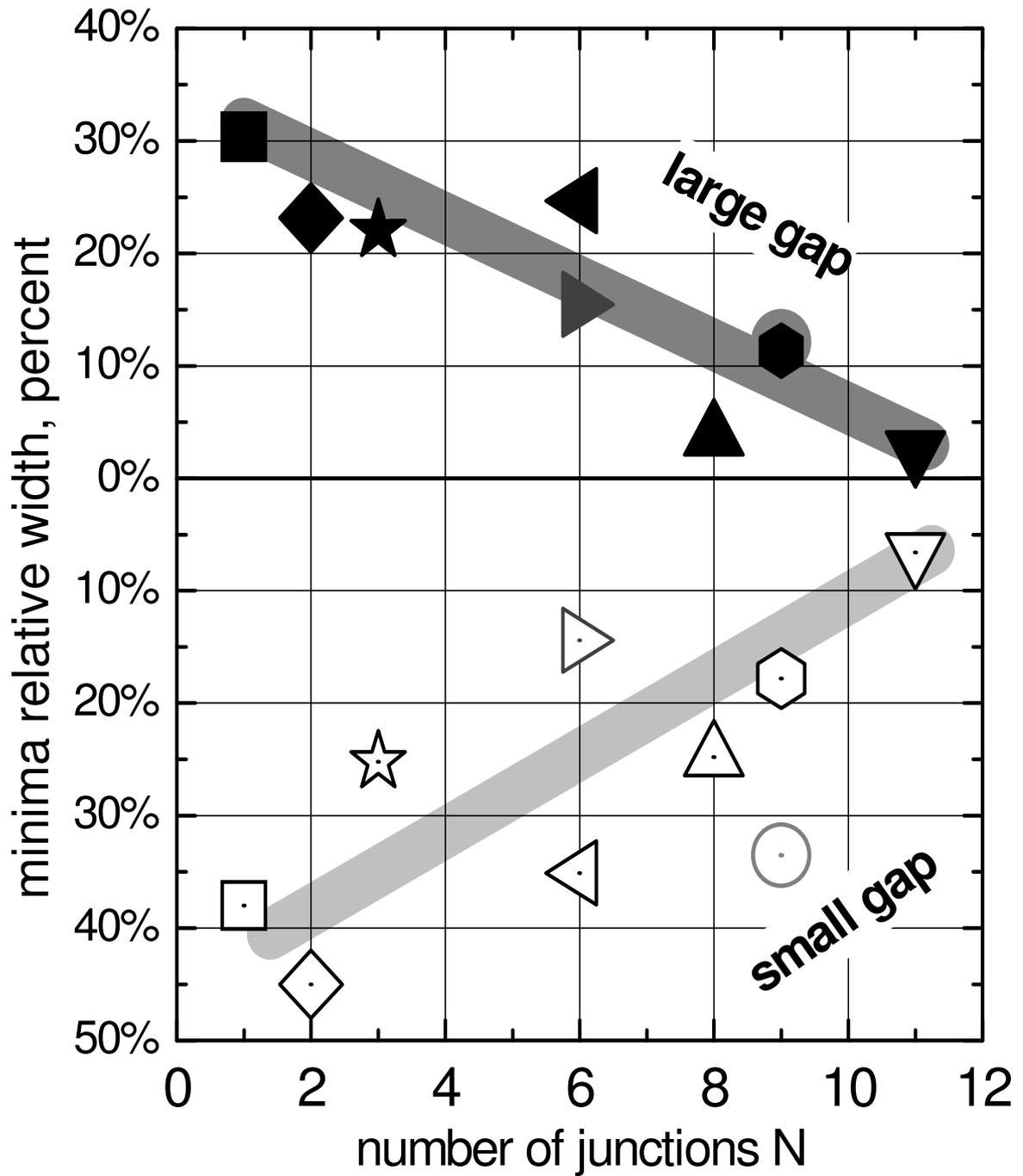


Рис. 2.9. Зависимость относительной ширины андреевских минимумов (определенной как полуширина минимума, отнесенная к его смещению $2\Delta_{L,S}$) для большой щели (сплошные значки) и малой щели (открытые значки) от количества SnS-контактов в стопке. Данные получены на образцах Gd-1111. Для наглядности относительная ширина минимумов для малой щели отложена в противоположном направлении. Видно, что с ростом N андреевские рефлексы от Δ_L и Δ_S становятся более резкими.

§ 2.4. Определение вида анизотропии сверхпроводящей щели по асимметрии особенностей на спектрах динамической проводимости SnS-андреевских контактов

Как известно, анизотропия сверхпроводящего параметра порядка Δ может быть вызвана следующими факторами: *a)* непосредственным отклонением типа симметрии от *s*-волнового, т.е. наличием углового распределения амплитуды щели в *k*-пространстве $\Delta(\theta)$; *б)* существованием нескольких сверхпроводящих конденсатов, реализующихся на поверхностях Ферми сходной геометрии и незначительно отличающимися модулями импульсов (например, вложенных друг в друга); *в)* вариацией щели в реальном пространстве, например из-за неоднородного распределения примесей или допанта.

Остановимся подробнее на случае *a)*. Благодаря слоистости и ненулевой анизотропии свойств в *ab*-плоскости, ВТСП чаще всего обладают цилиндрическими поверхностями Ферми и типичной анизотропией параметра порядка Δ в *ab*-плоскости, при котором его значение зависит от направления импульса $\Delta = f(k_x, k_y)$. Для рассмотрения вида анизотропии параметра порядка вводят угол θ , причем $\text{tg}(\theta) = k_y/k_x$. Теоретические исследования этой проблемы были начаты достаточно давно: так, в работах [199,200] для SIS- и NIS-контактов на основе ВТСП с анизотропной щелью и присутствием сингулярности ван Хофа вблизи E_F была предложена симметричная относительно k_x - и k_y -направлений функция амплитуды щели: $\Delta = \Delta_0 + \Delta_1 \cdot \cos(4\pi\theta)$ с четырьмя максимумами $\Delta = \Delta_0 + \Delta_1$ для направлений $\pm k_x$ и $\pm k_y$. Представим функцию в более удобном виде $\Delta(\theta) = \Delta_{\max}(1 + 0.5A \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1])$, где Δ_{\max} — максимальная амплитуда, а коэффициент *A* отражает анизотропию в процентах. Изменение углового распределения щели $\Delta(\theta)$ для различных *A* приведено на рис. 2.10(а,б) в полярных и прямоугольных координатах. *s*-волновой параметр порядка при увеличении *A* переходит в слабоанизотропный (кривая *a*, *A* = 12 %), затем в режим со значительной анизотропией (*b*, *A* = 40 %, и *c*, *A* = 60 %) и в полностью анизотропный с точками обращения щели в нуль, т.н. узлами (“nodes”) (*d*, *A* = 100 %); для сравнения показан режим *d*-волновой симметрии со сменой знака Δ (заштрихованная область под кривой *e* на рис. 2.10(б)) и гипотетический случай анизотропии вида $A \cdot [|\cos(2\pi\theta)| - 1]$ при *A* = 40 % (*f*).

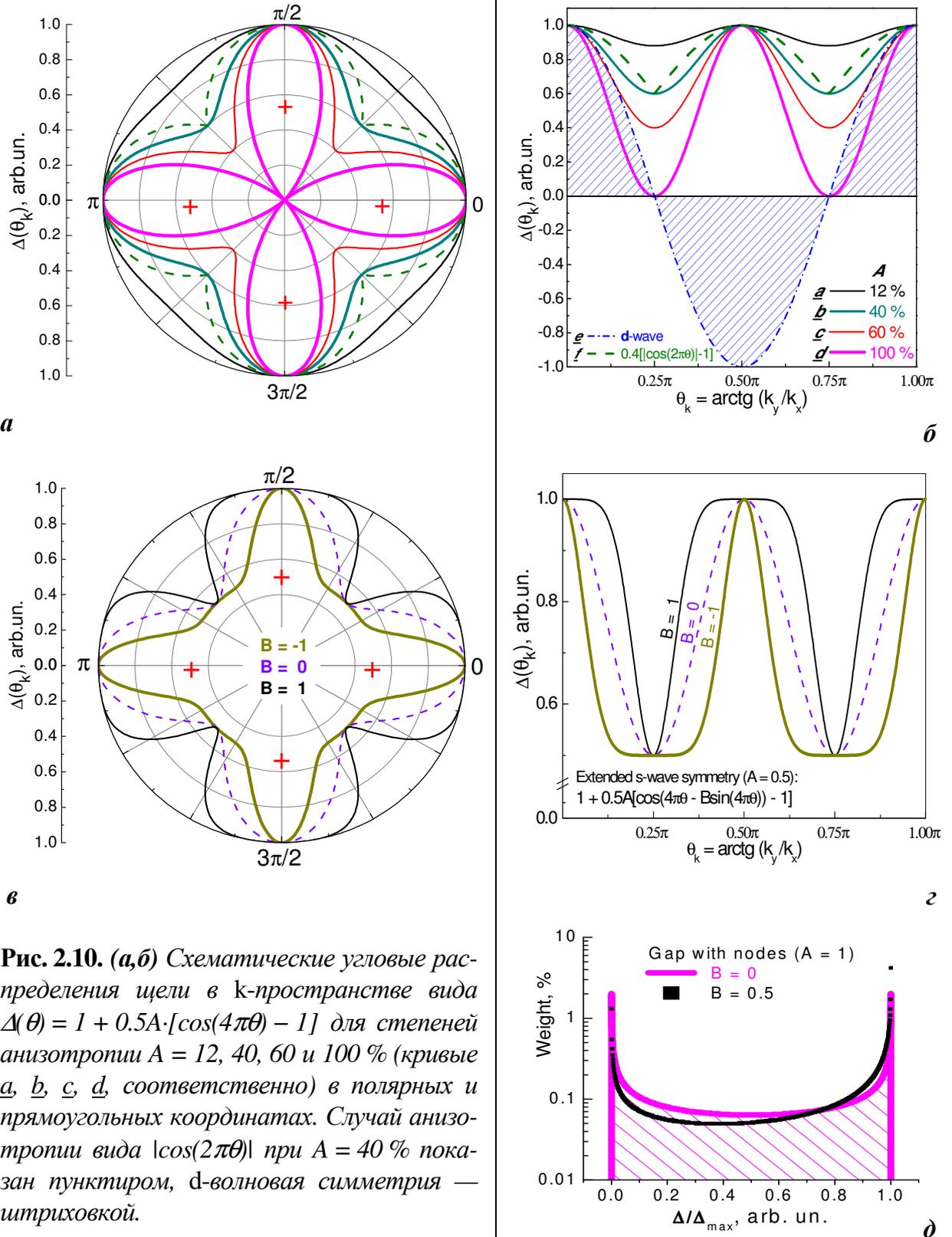


Рис. 2.10. (а,б) Схематические угловые распределения щели в k -пространстве вида $\Delta(\theta) = 1 + 0.5A \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1]$ для степеней анизотропии $A = 12, 40, 60$ и 100% (кривые $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}, \underline{d}$, соответственно) в полярных и прямоугольных координатах. Случай анизотропии вида $|\cos(2\pi\theta)|$ при $A = 40\%$ показан пунктиром, d -волновая симметрия — штриховкой.

(в,г) Зависимости вида $\Delta(\theta) = \Delta_{\max}(1 + 0.5A \cdot [\cos(4\pi\theta - B \sin(4\pi\theta)) - 1])$ при $A = 50\%$ и $B = 1, 0, -1$ в полярных и прямоугольных координатах. (д) Весовая функция $w(\Delta\theta)$, полученная нами для $A = 100\%$ (s -волновой анизотропной щели) и случаев $B = 0, w_{\max}/w_{\min} = 1$ и $B = 0.5, w_{\max}/w_{\min} \approx 3$. Площадь под кривыми равна единице, ось абсцисс нормирована на значение Δ_{\max} . Рисунок предоставлен С.А. Кузьмичевым.

Понимание причин и следствий анизотропии щелей чрезвычайно важно для определения механизмов ВТСП, и потому интерес к этой тематике возродился в связи с изучением железосодержащих сверхпроводников. К примеру, в работе [140] аналитически исследуется влияние анизотропии щели в k -пространстве на вид андреевских спектров NS-контактов (рис. 8 из [140]). К сожалению, до сих пор не было проведено теоретических расчетов ВАХ и спектров динамической проводимости для SnS-андреевских контактов в c -направлении. В представленной работе подобные оценки произведены впервые.

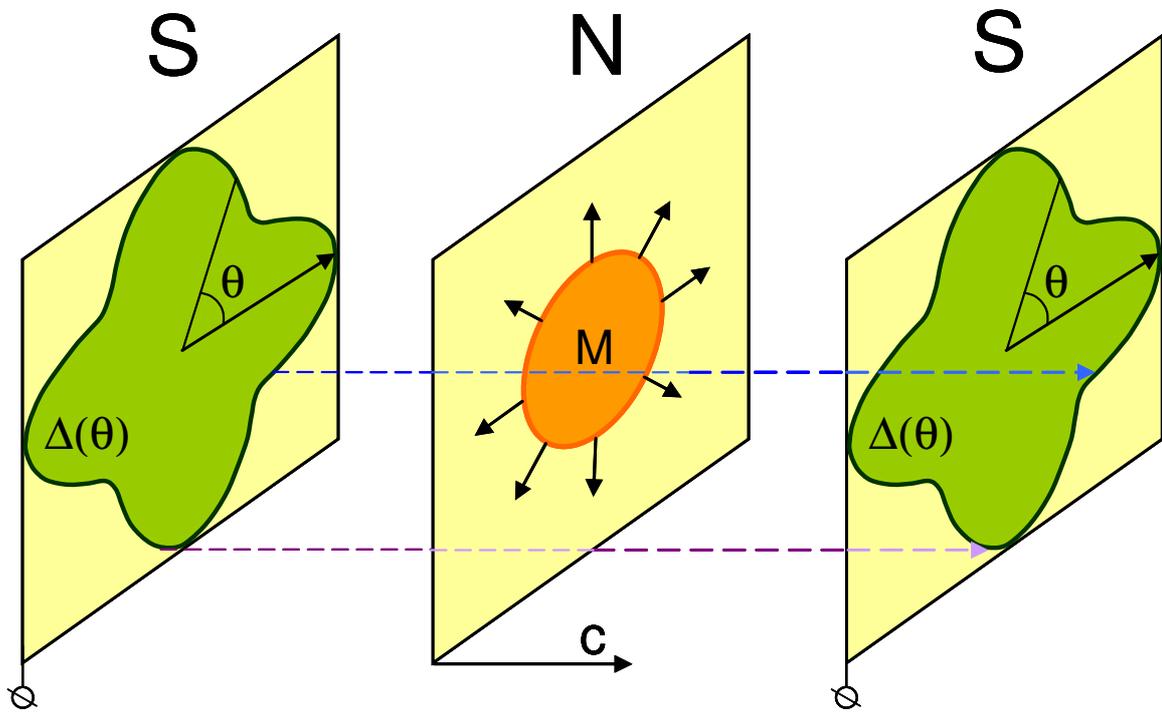


Рис. 2.11. Схема андреевского транспорта в баллистическом SnS-контакте в c -направлении с учетом распределения импульса в k -пространстве.

Практические результаты, в том числе исследования ARPES, показывают, что для описания всего многообразия зависимостей $\Delta(\theta)$ для железосодержащих сверхпроводников выражений вида $A \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1]$ [199,200] недостаточно, и необходимо использовать поправки следующих порядков (имеющие соответствующее количество дополнительных линейных коэффициентов). Для упрощения численного расчета и для ограничения набора линейных коэффициентов с целью однозначности аппроксимации экспериментальных данных нами было использовано выражение вида $\Delta(\theta) = \Delta_{\max} (1 + 0.5A [\cos(4\theta) - B \sin(4\pi\theta)] - 1)$, где A и B — коэффи-

циенты, определяющие степень анизотропии. Соответствующее семейство зависимостей $\Delta(\theta)$ для случая $A = 50\%$ и различных B приведено на рис. 2.10 (в) и (г) в полярных и прямоугольных координатах, соответственно. Тонкая сплошная кривая соответствует значению $B = 1$, штриховая — $B = 0$, а жирная сплошная — $B = -1$. Видно, что вариация B приводит к изменению вкладов от Δ_{\max} и Δ_{\min} в общую зависимость $\Delta(\theta)$, что не может не сказаться на интенсивности соответствующих особенностей на спектре динамической проводимости. Как будет показано ниже, можно получить однозначную зависимость отношений интенсивности этих особенностей w_{\max}/w_{\min} от параметра B , что удобно для описания экспериментально наблюдаемых андреевских особенностей дублетного характера, вызванных анизотропией $\Delta(\theta)$.

При приложении смещения U на SnS-андреевский контакт в проводимости будут участвовать электроны и дырки с любыми импульсами, отвечающими поверхности Ферми исследуемого материала (рис. 2.11). Если такой SnS-контакт организован по c -направлению (что как раз имеет место при использовании техники “break-junction”) и U мало, то $p_z \ll p_x, p_y$. Поскольку в баллистическом андреевском контакте ($l \gg a$) импульс электронов сохраняется, то смешивания квазичастиц, принадлежащих разным зонам, не происходит. Можно считать, что для каждой зоны реализуется свой канал андреевского транспорта; расщепление андреевских особенностей на спектре такого контакта в c -направлении отражает анизотропию параметров порядка $\Delta(\theta)$ в ab -плоскости [201].

Таким образом, после предварительного составления зависимости весового вклада в динамическую проводимость для континуума значений Δ , т.е. функции $w(\Delta_\theta)$, становится возможным определение вида $dI(V)/dV$ -зависимости для туннельного контакта с заданными параметрами анизотропии путем линейного комбинирования вкладов динамических проводимостей для всех возможных значений параметра порядка (от Δ_{\min} до Δ_{\max}) с весом, определяемым вероятностью для электронной подсистемы обладать той или иной щелью в зависимости от угла θ , и с малым шагом по Δ .

Подобная последовательность весовых коэффициентов $w(\Delta_\theta)$ была вычислена нами для случая s -волнового анизотропного приближения $A \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1]$ и

представлена на рис. 2.10(д) (светлая жирная кривая с заштрихованной площадью, $A = 100 \%$, $B = 0$). Следует обратить внимание на то, что ось абсцисс нормирована на значение Δ_{\max} , а максимумы на зависимости $w(\Delta_\theta)$ отвечают величинам Δ_{\min} и Δ_{\max} и чрезвычайно резки (ось ординат имеет логарифмический масштаб). При этом условием нормировки является $\sum w_i(\theta) = 1$. Если для этого анизотропного приближения выбрать иное значение A , то общая картина распределения не изменится, левый максимум также будет отвечать значению Δ_{\min} , но его положение сместится вправо на соответствующую величину $\Delta_{\min}/\Delta_{\max}$. При любых A отношение интенсивностей этих максимумов w_{\max}/w_{\min} в рамках данного приближения равно единице. Используя расширенную формулу $A[\cos(4\theta - B \cdot \sin(4\pi\theta)) - 1]$, можно варьировать отношение интенсивности w_{\max}/w_{\min} от 1 до ~ 11 , что позволяет значительно лучше описать экспериментальные данные. Приведем примерную зависимость этих параметров:

B , усл.ед.	0.0	0.25	0.50	0.75	1.0
w_{\max}/w_{\min}	1.0	1.6	2.8	5.8	10.8

Отрицательным B соответствуют значения $(w_{\max}/w_{\min})^{-1}$. Случай для $B = 0.5$ приведен на рис. 2.10(д) черными квадратами ($A = 100 \%$). Видно, что $w_{\max}/w_{\min} \approx 3$. Судя по всему, такое же отношение амплитуд надо ожидать и у минимумов, составляющих дублет на спектрах SnS-андреевских контактов.

В случае разброса значений щели в реальном пространстве, возможно использование той же процедуры численного суммирования вкладов от разных Δ при грамотном составлении весового распределения $w(\Delta_{Sq})$, здесь Sq — площадь контактной области. Для учета неоднородного расположения примесей на площади контакта разумно выбрать в качестве $w(\Delta_{Sq})$ функцию распределения Гаусса, что согласуется с многочисленными экспериментальными данными. Можно упростить распределение, положив $w = 0$ для значений щели от нуля до Δ_{\min} и аппроксимировав его треугольником так, что максимальному весу w будет соответствовать значение щели $(\Delta_{\min} + \Delta_{\max})/2$, а при стремлении $\Delta \rightarrow \Delta_{\max}$ $w \rightarrow 0$. Для учета неоднородностей, связанных с эффектом близости в реальном пространстве (например, в случае, когда берегами контакта является тонкая, порядка длины когерентности ξ , пленка сверхпроводящего материала) разумно положить

$w(\Delta) = \text{const}$, т.к. в пределах контактной области сверхпроводящая щель может принимать значения от нуля до Δ_{max} практически с равной вероятностью. Проверкой обоснованности данного утверждения является сопоставление спектра SnS-контакта, полученного подобным методом (см. рис. 2.12, сплошная кривая № 1), и спектра для случая «тонких» сверхпроводящих берегов, полученного из первопринципных расчетов (светлая пунктирная кривая № 1' на рис. 2.12, взята из [185]). Видно хорошее качественное соответствие положения и формы андреевских особенностей на I и I' . Здесь следует отметить, что как для кривой № 1, так и для других (№ 3, 4) аппроксимированных нами с помощью линейных комбинаций спектров в качестве затравочной $dI(V)/dV$ -зависимости взята кривая, полученная Кюммелем и др. [185] для случая контакта высокой прозрачности, с отношением шарвиновских параметров $l/a = 7.5$ и при условии наличия квазичастичных состояний внутри щели. Также заметим, что фоновый экспоненциальный ход всех кривых на рис. 2.12 подавлен.

Интересно определить форму SnS-андреевских спектров для различных случаев вариации щели от нуля до 100 % в k -пространстве. Для этого нами были рассчитаны dI/dV -кривые для случаев $0.5A \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1]$ и $0.5A \cdot [|\cos(2\pi\theta)| - 1]$ при условии $A = 100\%$ (рис. 2.12, зависимости № 3 и 4, соответственно). Легко заметить, что форма этих кривых практически идентична и различие заключается только в том, что у особенностей кривой № 4 выше амплитуда. Так как оба эти случая соответствуют распределению $\Delta(\theta)$ с точками зануления, то имеет смысл сравнить их со спектром для сверхпроводника, обладающего d -волновой симметрией. Так, кривая 2' (темный пунктир) получена из первопринципных расчетов в работе [202] для случая $l/a > 50$ и d -волновой симметрии параметра порядка. Видно, что помимо значительных отличий формы андреевских минимумов по сравнению с кривыми 3 и 4 (существенно меньшая полуширина) схожи асимметрия этих минимумов, тенденция изменения их амплитуды с увеличением номера n , а также абсолютное значение амплитуды андреевских особенностей. Исходя из этого, можно заключить, что по экспериментальным спектрам, скорее всего, будет невозможно различить между собой те виды анизотропии, при которых параметр порядка имеет точки зануления. С другой стороны, как будет показано дальше,

вид подобных спектров существенно отличается от случая относительно слабой анизотропии.

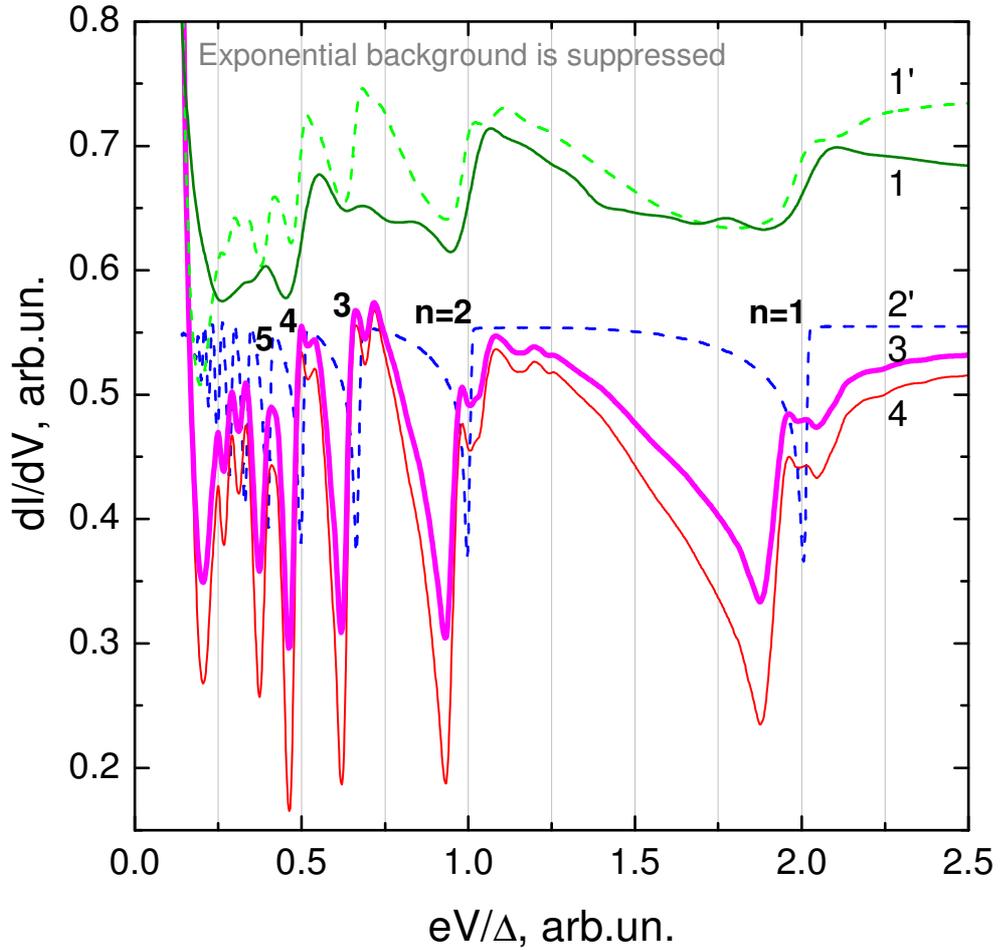


Рис. 2.12. Теоретические кривые динамической проводимости для андреевских SnS-контактов высокой прозрачности, случай 100 %-й анизотропии. Фоновый экспоненциальный ход всех спектров подавлен. Кривые сдвинуты по вертикальной оси для удобства сравнения. Для зависимостей № 1, 1', 3 и 4 отношение длины свободного пробега к диаметру шарвиновского контакта $l/a = 7.5$, существуют квазичастичные состояния внутри щели [185]. Кривая 1' (светлая пунктирная) получена из первопринципных расчетов для случая «тонких» сверхпроводящих берегов из [185]. Кривая 2' (темная пунктирная) получена из первопринципных расчетов в работе [202] для случая $l/a > 50$ (квазичастичные состояния внутри щели отсутствуют) и d -волновой симметрии параметра порядка. Кривые № 1, 3 и 4 — численные расчеты для контактов в s -направлении, полученные нашей программой фитинга: 1 — щель на поверхности контакта меняется от нуля до Δ_{\max} весовая функция $w(\Delta) = \text{const}$; 3 и 4 — 100 % анизотропия щели в k -пространстве; $\Delta_3(\theta) = 1 + 0.5 \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1]$ и $\Delta_4(\theta) = 1 + 0.5 \cdot [|\cos(2\pi\theta)| - 1]$, соответственно. Рисунок предоставлен С.А. Кузьмичевым.

Численная аппроксимация туннельных спектров получается путем составления линейных комбинаций вкладов динамических проводимостей по s -направле-

нию для множества существующих значений параметра порядка с определенным весом, зависящим от конкретной формы анизотропии, и выражается как

$$\sum_{i=1}^{m \rightarrow \infty} w_i \frac{dI(\Delta_i, V)}{dV}, \text{ где } w_i \text{ — весовые коэффициенты, условием нормировки которых}$$

служит $\sum_{i=1}^m w_i = 1$; $\Delta_{i=0} = \Delta_{\min}$; $\Delta_{i=m} = \Delta_{\max}$; m — количество шагов, выбираемое так,

чтобы величина $(\Delta_i - \Delta_{i+1})$ была как минимум на порядок меньше характерных размеров тонкой структуры спектра. За шаг определения результирующей dI/dV -зависимости по смещению V принимается величина, не превосходящая $(\Delta_i - \Delta_{i+1})/e$.

Программа фитинга позволяет рассчитать весовую функцию $w(\Delta)$ и получить токовую структуру туннельных особенностей для следующих видов щелевой анизотропии: *a*) в реальном пространстве с гауссообразной $w(\Delta)$ и $w(\Delta) = \text{const}$; *b*) для случая расщепления щели или существования двух параметров порядка с близкими амплитудами; *в*) в импульсном пространстве для анизотропии вида $0.5A \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1]$, $0.5A \cdot [\cos(2\pi\theta) - 1]$, $0.5A \cdot [\cos(4\theta - B \sin(4\pi\theta)) - 1]$ ($-1 < B < 1$), где диапазон значений $0 < A < 1$ соответствует расширенной s -симметрии, а случай $A = 2$ — d -волновой симметрии. Посмотрим, как проявятся эти виды анизотропии на тонкой структуре SnS-андреевских спектров (рис. 2.12, 2.13).

На рисунке 2.13 приведены расчетные кривые динамической проводимости для SnS-контактов высокой прозрачности в c -направлении в случае 10 % анизотропии щели (затравочный спектр для чистой s -волновой симметрии взят из первопринципных расчетов [202] для шарвиновского контакта с $l/a > 50$, $T \rightarrow 0$). Фоновый экспоненциальный ход всех спектров подавлен. Здесь кривая 1 (штрихпунктир) демонстрирует дублетную структуру, вызванную двумя отличающимися на 10 % по амплитуде изотропными щелями. Хорошо видно, что оба минимума, составляющие дублет, достаточно резки и симметричны, а динамическая проводимость андреевского контакта успевает выйти на постоянный ход. Кривая 2 показывает, как изменится форма минимума в случае разброса значений щели в реальном пространстве, которая варьируется от $0.9\Delta_{\max}$ до Δ_{\max} , а весовая функция $w(\Delta)$ является упрощенным распределением Гаусса. Заметно значительное уширение особенностей, причем, из-за того что их площадь сохраняется, возникает

иллюзия того, что минимумы становятся более мощными с ростом n . Проявления анизотропии щели на кривой 4 значительно отличаются и в реальном, и в k -пространстве. Эта зависимость была получена для распределения щели вида $\Delta(\theta) = 1 + 0.5A \cdot [\cos(4\pi\theta) - 1]$, $A = 10\%$. Видно, что такая анизотропия в пространстве импульсов приводит к появлению достаточно резких минимумов тонкой структуры, отвечающих минимальному и максимальному значению щели, согласно угловому распределению $\Delta(\theta)$. Оба минимума асимметричны и соединены аркой, свод которой не достигает общего хода спектра. Кривая 3 с рис. 2.13 представляет собой комбинацию двух типов анизотропии (в реальном и k -пространствах). Можно заключить, что при размытии щели вследствие неоднородного распределения примесей разброс значений Δ порядка 10% приводит к почти полному замыванию особенностей тонкой структуры даже при $T \rightarrow 0$. Таким образом, чтобы иметь возможность сделать заключение о виде анизотропии щели из экспериментальных данных, сверхпроводниковые образцы должны быть однородны. Кривая 5 характеризует вид тонкой структуры, которая может быть получена для анизотропии с учетом неоднородного распределения максимального и минимального значений щели по углу в k -пространстве, которое математически можно описать путем введения в формулу распределения дополнительного коэффициента B как $\Delta(\theta) = \Delta_{\max} (1 + 0.5A \cdot [\cos(4\theta - B \sin(4\pi\theta)) - 1])$. Для кривой № 5 выбрано значение $B = 0.52$, что приводит к различию амплитуд у минимумов, составляющих тонкую структуру, примерно в три раза. Если взять коэффициент B с противоположным знаком, то отношение амплитуд сохранится, а доминировать будут минимумы, находящиеся на меньших смещениях. Зависимость b (темная пунктирная) на рис. 2.13 повторяет кривую 2' с рис. 2.12 (получена из первопринципных расчетов в работе [202] для случая d -волновой симметрии параметра порядка) и приведена для сравнения. Заметим, что несмотря на кажущуюся невозможность различить в эксперименте виды анизотропии сверхпроводящей щели с присутствием точек зануления в зависимости $\Delta(\theta)$, представляется возможным отличить этот вариант от случая достаточно слабой анизотропии по форме особенностей тонкой структуры: в первом случае такая структура имеет лишь одну резкую особенность, а ее амплитуда значительно уступает случаю слабой анизотропии. С другой

стороны, для кривых 1, 3–5 составляющие n -го андреевского минимума и расположенные на меньших смещениях будут перекрываться с особенностями порядка $n + 1$, если величина анизотропии $A > 40\%$.

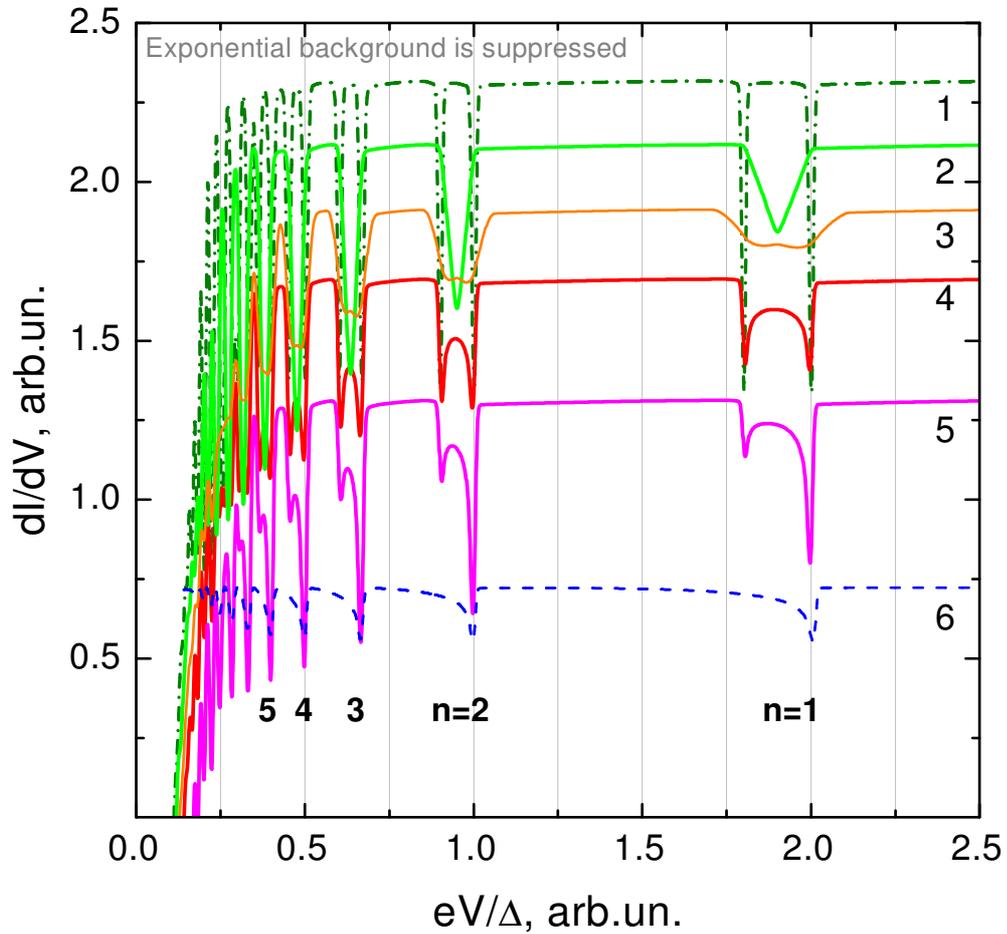


Рис. 2.13. Теоретические кривые динамической проводимости для андреевских SnS -контактов высокой прозрачности в s -направлении, случай 10% анизотропии щели, качество шарвиновского контакта $l/a > 50$, затравочный спектр для чистой s -волновой симметрии взят из первопринципных расчетов [202]. Фоновый экспоненциальный ход всех спектров подавлен. Кривые сдвинуты по вертикальной оси для удобства сравнения. Зависимость № 6 (темная пунктирная) повторяет кривую 2' с рис. 2.10 и получена из первопринципных расчетов в работе [202] для случая d -волновой симметрии параметра порядка. Остальные зависимости 1–5 получены программой фитинга с помощью линейного комбинирования вкладов динамических проводимостей: кривая № 1 (штрихпунктир) — дублетная структура вызвана расщеплением Δ или наличием независимых параметров порядка с близкими амплитудами; № 2 (светлая) — случай анизотропии в реальном пространстве (Δ на поверхности контакта меняется от $0.9\Delta_{\max}$ до Δ_{\max} , весовая функция $w(\Delta)$ — упрощенное распределение Гаусса); № 3 — комбинация случаев 2 и 4, т.е. 10% анизотропии как в реальном, так и в k -пространстве; № 4 — случай анизотропии щели в k -пространстве, $\Delta(\theta) = 1 + 0.5 \cdot 0.1 [\cos(4\pi\theta) - B \sin(4\pi\theta) - 1]$, $B = 0$; № 5 — анизотропия щели в k -пространстве, $B = 0.52$. Рисунок предоставлен С.А. Кузьмичевым.

Итак, составляющие субгармоническую щелевую структуру (СГС) андреевские минимумы для изотропной щели всегда симметричны [202], в то время как анизотропия щели в k -пространстве вызывает асимметрию особенностей СГС и появление арочной структуры, свод которой не достигает общего хода спектра. Неоднородность образцов приводит к размытию особенностей, качественно не изменяя их формы, которая повторяется для каждого минимума СГС. Из-за возможного перекрытия андреевских рефлексов с номерами $n = 1$ и $n = 2$ метод фитинга спектров SnS-андреевских контактов оптимален для исследования щелевой структуры у сверхпроводников с анизотропией параметра порядка, не превышающей в среднем 40 %. Тем не менее, о присутствии нулей в распределении $\Delta(\theta)$ по углу в k -пространстве можно косвенно судить по резкому падению амплитуды SnS-андреевских особенностей, составляющих СГС.

§ 2.5. Основные характеристики использованных в работе образцов

а) Синтез и характеристика образцов *Gd-1111* и *Ce-1111*

Мы использовали поликристаллические образцы оксипниктидов на основе гадолиния (*El*- и *KHL*-серии) следующих номинальных составов: допированные фтором $GdO_{1-x}F_xFeAs$ с концентрациями $0.09 \leq x \leq 0.21$ (образцы *El1–3*, *KHL1–7* и *KHL9–11*) и бесфторовые с дефицитом кислорода $GdO_{0.88}FeAs$ (*KHL8,12*). Номинальный состав цериевых образцов (маркированных как *Ce1,2*) — $CeO_{0.88}F_{0.12}FeAs$. Образцы были изготовлены Е. П. Хлыбовым и Л. Ф. Куликовой (Институт физики высоких давлений РАН) методом твердофазного синтеза при высоком давлении [48]. В качестве прекурсоров брались Gd и As (99.9% чистоты) и порошки FeF_3 , Fe и Fe_2O_3 (99.99%). Вначале кусочки Gd и As нагревались в откачанной кварцевой ампуле при температуре $T = 1350$ °C в течение 24 часов. Затем порошки $GdAs$, FeF_3 , Fe и Fe_2O_3 , смешанные в стехиометрическом соотношении, спрессовывались в таблетки \varnothing 3 мм и 3 мм высотой. Для синтеза на установке “Сонас-28” таблетки закладывались в тигли из нитрида бора, где находились под давлением 50 кбар при $T = 1350$ °C в течение 60 мин. Образцы $CeO_{0.88}F_{0.12}FeAs$ синтезировались аналогично. Рентгеновская дифрактограмма образца *El1* ($GdO_{0.88}F_{0.12}FeAs$), ее обработка методом полнопрофильного уточнения Ритвельда и разность этих двух спектров представлены на рис. 2.14(а). Анализ спектров показал, что доминирующая сверхпроводящая фаза $GdO(F)FeAs$ занимает 61 % объема и имеет пространственную группу симметрии $R4/nmmZ$ с параметрами решетки $a = b = 3.8982(3)$ Å и $c = 8.4059(9)$ Å. Побочные фазы $FeAs$ и Gd_2O_3 не сверхпроводят, следовательно, не влияют существенно на динамическую проводимость контактов на микротрещине, получаемых нами. Последующий микроанализ элементного состава поверхности образцов (в пределах площадей ~ 1 мкм²) показал равномерное распределение Gd, Fe и As (содержание кислорода не удается надежно установить ввиду его адсорбции на поверхности). Наличие единственной сверхпроводящей фазы показали и резистивные измерения. На рис. 2.14(б) приведены типичные температурные зависимости $R(T)$ образцов *Gd-1111* с $T_C^{bulk} \approx 53$ К (максимальной в данной работе), $GdO_{0.88}FeAs$ ($T_C^{bulk} \approx 51.5$ К) и $CeO_{0.88}F_{0.12}FeAs$ ($T_C^{bulk} \approx 41$ К). T_C^{bulk} определялись по максимуму dR/dT (линии на рис. 2.14(б)). На сверхпроводящих переходах нет посторонних

особенностей, а температурная зависимость сопротивления выше T_C — металлического типа. Ширина переходов составляет $\sim 10\%$ от T_C^{bulk} , демонстрируя хорошее качество образцов и их однородность. Измерения $R(T)$ в полях до 14 Тл позволили определить $dH_{c2}/dT = 3.6 \div 5.5$ Тл/К (рис. 2.15) и оценить по формуле Вертхамера — Гельфанда — Хоэнберга [102] второе критическое поле $H_{c2} = 130 \div 200$ Тл и соответствующую эффективную длину когерентности $\xi \approx 1.2 \div 1.5$ нм. Оцененные значения H_{c2} — одни из самых высоких для оксипниктидов, близкие к полученным в [51,57,95,97].

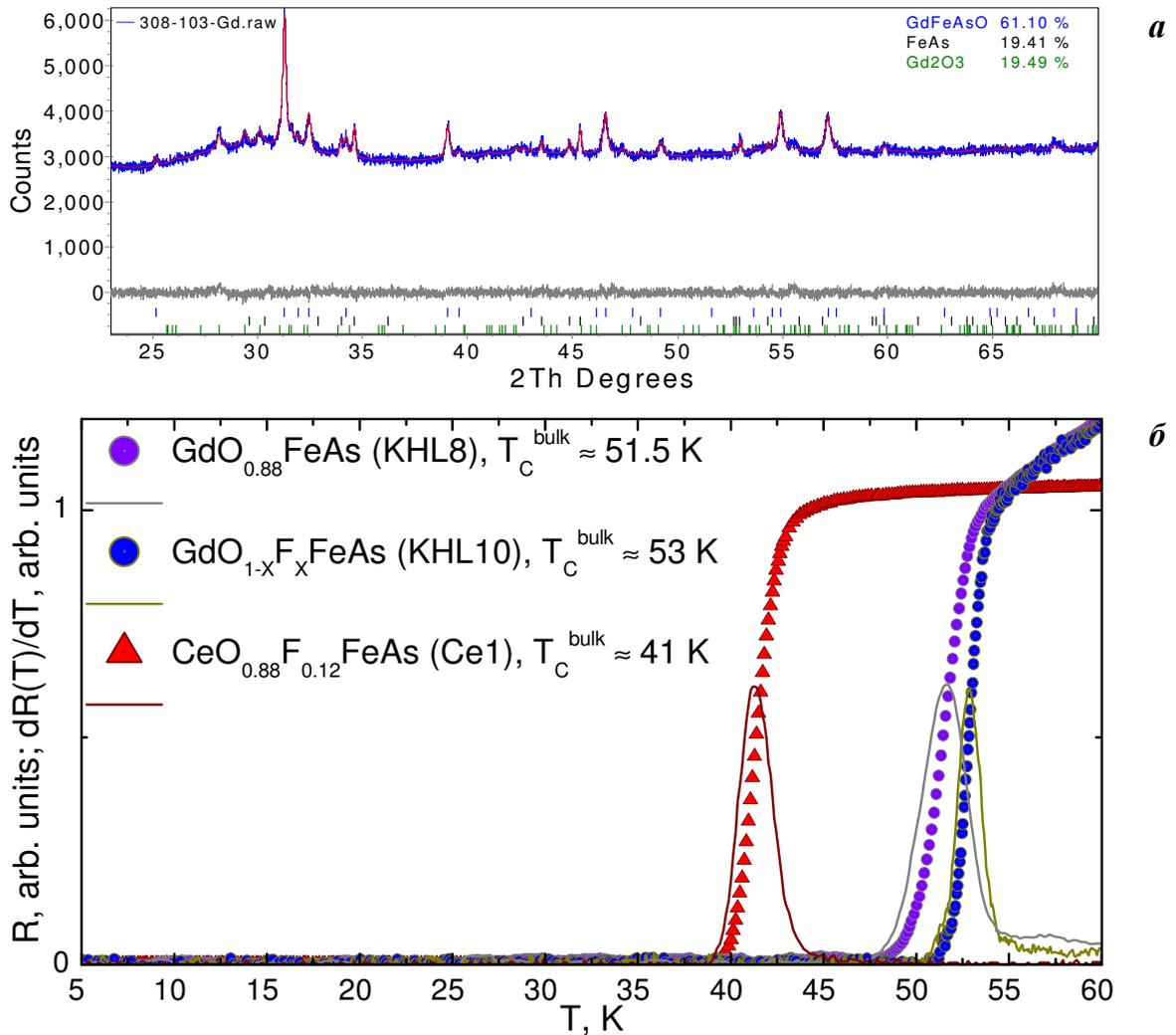


Рис. 2.14. (а) Рентгеновская дифрактограмма поликристаллического образца E11 ($GdO_{0.88}F_{0.12}FeAs$). Штрихи отмечают позиции пиков для $Gd(O,F)FeAs$ (верхние), $FeAs$ (средние) и Gd_2O_3 (нижние). Параметры элементарной ячейки: $a = b = 3.8982(3)$ Å, $c = 8.4059(9)$ Å. Объемное содержание сверхпроводящей фазы $Gd(O,F)FeAs$ 61.1 %, побочные фазы не сверхпроводят. Данные предоставлены С. М. Казаковым. (б) Резистивные зависимости $R(T)$ (точки) и их производные $dR(T)/dT$ (линии) для образцов $GdO_{1-x}F_xFeAs$ (KHL10, $T_C^{\text{bulk}} \approx 53$ K), $GdO_{0.88}FeAs$ (KHL8, $T_C^{\text{bulk}} \approx 51.5$ K) и $CeO_{0.88}F_{0.12}FeAs$ (Ce1, $T_C^{\text{bulk}} \approx 41$ K). Объемные критические температуры T_C^{bulk} определены по максимумам $dR(T)/dT$.

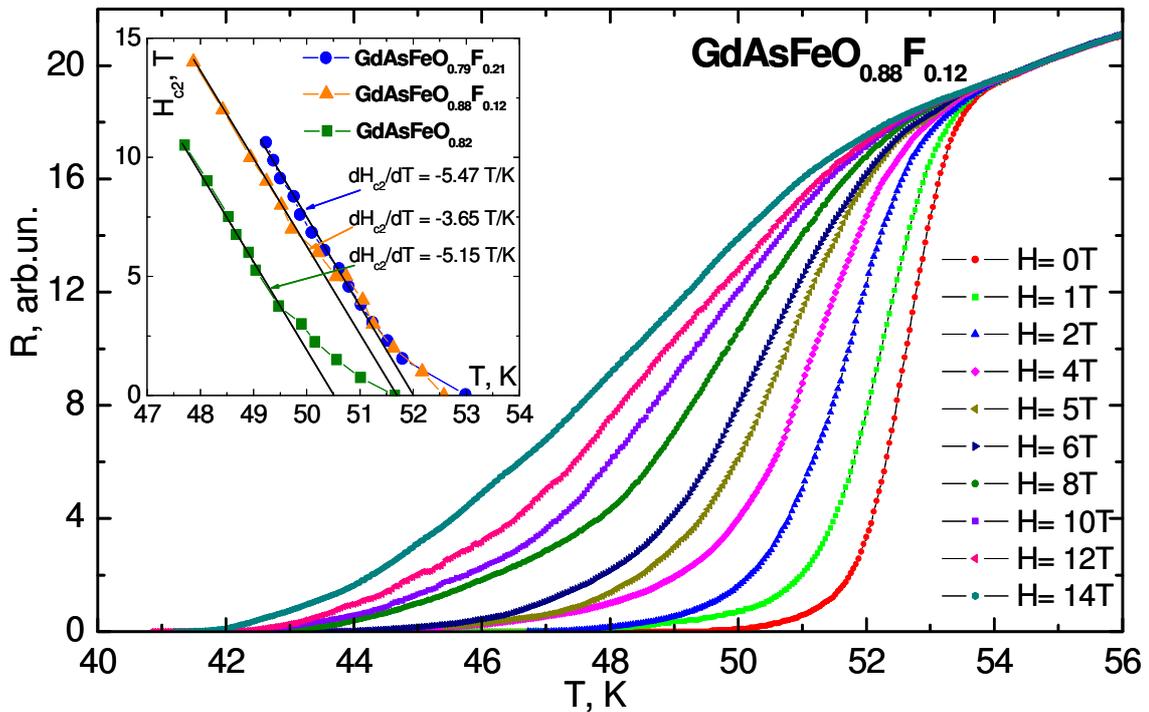


Рис. 2.15. Температурные зависимости сопротивления при сверхпроводящем переходе для образца $GdO_{0.88}F_{0.12}FeAs$ в магнитных полях $0 \leq H \leq 14$ Т. На вставке приведены температурные зависимости второго критического поля $H_{c2}(T)$ и их линейные аппроксимации для образцов номинальных составов $GdO_{0.79}F_{0.21}FeAs$, $GdO_{0.88}F_{0.12}FeAs$ и $GdO_{0.82}FeAs$. $H_{c2} = 130 \div 200$ Тл. Данные предоставлены А. В. Садаковым.

б) Синтез и характеристика образцов Sm-1111

Поликристаллические образцы оксипниктидов на основе самария (NZ-серия) были синтезированы Н. Д. Жигадло (ETH Zurich). Мы использовали оптимально допированные $Sm_{0.7}Th_{0.3}OFeAs$ (образцы NZ1–5) с критическими температурами $T_C^{bulk} = 45 \div 52$ К, а также недопированные $Sm_{0.85}Th_{0.15}OFeAs$ (образцы NZ6–9) с $T_C^{bulk} \approx 40$ К; типичные резистивные зависимости для образцов каждого из составов представлены на рис. 2.16(а). Поликристаллы Sm-1111 были изготовлены методом высокого давления, подробно описанным в [51]. Прекурсорами служили порошки SmAs, ThAs, Fe_2O_3 и Fe. As-содержащие компоненты были синтезированы в процессе реакции стружки Sm и пленки Th с кусочками мышьяка в предварительно откачанных ампулах при $T = 850$ °С в течение трех суток. Для синтеза при высоком давлении прекурсоры смешивались в расплаве NaCl/KCl, спрессовывались в аргоновой атмосфере в таблетки, которые затем помещались в тигли из нитрида бора. Прикладывалось давление 3 ГПа, тигли

вначале нагрева лись до 1430 °С в течение часа, затем содержались при этой температуре 4.5 часа, после чего отжигались и охлаждались до комнатной температуры. Затем давление приводилось к атмосферному, образцы извлекались из тиглей,

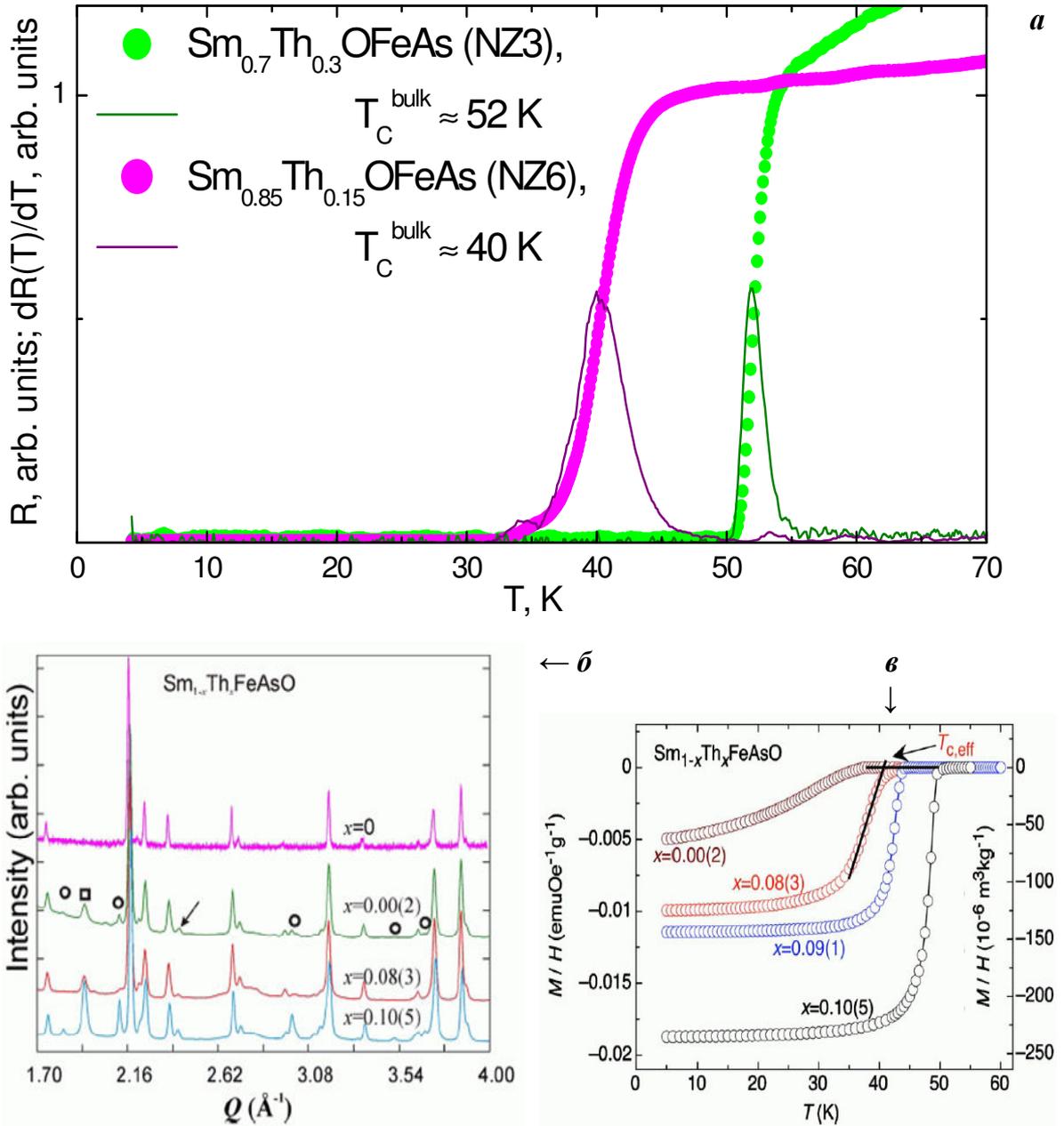


Рис. 2.16. (а) Температурные зависимости сопротивления при сверхпроводящем переходе (значки) и производные $dR(T)/dT$ (линии) поликристаллов номинальных составов $\text{Sm}_{0.7}\text{Th}_{0.3}\text{OFeAs}$ (NZ3, $T_C^{\text{bulk}} \approx 52$ K) и $\text{Sm}_{0.85}\text{Th}_{0.15}\text{OFeAs}$ (NZ6, $T_C^{\text{bulk}} \approx 40$ K). (б) Рентгеновские спектры поликристаллов Sm-1111 с различными концентрациями тория. $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$. Пики, относящиеся к побочным фазам SmAs и ThO_2 , отмечены кружками и квадратами, соответственно; стрелка указывает на вклад контейнера с образцом в спектр. (в) Температурные зависимости магнитовосприимчивости (при 0.5 мТл) $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ после охлаждения в нулевом поле. Данные взяты из [51].

а расплав NaCl/KCl растворялся в воде. Используемый процесс синтеза [51] позволил растить кристаллиты в виде пластинок размером до 100×100 мкм². Рентгеновские спектры поликристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ с различными концентрациями допанта, полученные в [51], приведены на рис. 2.16(б). Установлено наличие единственной сверхпроводящей фазы с тетрагональной решеткой (P4/nmm) и размерами элементарной ячейки $a = 3.9357 \text{ \AA}$ и $c = 8.4327 \text{ \AA}$. Анализ структуры образцов показал, что сверхпроводимость обусловлена именно гетеровалентным замещением Sm/Th, а не возможным образованием в процессе синтеза вакансий кислорода. Распределение атомов Th в оптимально допированных образцах более однородно, чем в недопированных: сверхпроводящий переход на $R(T)$ и $\chi(T)$ становится более резким при увеличении x (рис. 2.16(а,в)). Объемное содержание побочных несверхпроводящих фаз SmAs и ThO_2 меньше 10 %. Резистивные измерения в магнитном поле $H \leq 14$ Тл [51] помогли оценить значения $dH_{c2}^{ab}/dT \approx 5.4$ Тл/К и $dH_{c2}^c/dT \approx 2.7$ Тл/К, критические поля $H_{c2}^{ab} \approx 183$ Тл и $H_{c2}^c \approx 91$ Тл и длины когерентности $\xi^{ab} \approx 1.9$ нм и $\xi^c \approx 1$ нм. Параметр анизотропии физических свойств $\gamma \approx 2$.

в) Синтез и характеристика образцов La-1111

Оптимально допированные поликристаллические образцы $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ (рис. 2.17) были синтезированы в Дрезденском институте физики твердого тела и материаловедения (IFW Dresden) и предоставлены Б. Бюхнером. Образцы изготавливались методом двухступенчатого твердофазного синтеза [203]; процесс проходил в аргоновой атмосфере. На первой стадии Fe (99.998%) и As (99.999%) были перемолоты в порошок, смешаны и спрессованы в таблетки, которые затем отжигались в откачанных кварцевых ампулах сначала при 500 °С в течение 2 часов, после при 700 °С в течение 10 часов. На второй стадии таблетки FeAs перемалывались и смешивались с порошками La (99.9%), LaF_3 (99.99%) и отожженным La_2O_3 (99.99%) и спрессовывались в таблетки при давлении 1 ГПа. Далее образцы нагревались в откачанной кварцевой ампуле: при 940 °С в течение 8 часов и при 1150 °С в течение 40 часов. Синтезированные поликристаллы имели пористую структуру, поэтому их нормальное сопротивление относительно велико, а сверхпроводящий переход на зависимости магнитной восприимчивости сильно размыт (рис. 2.17(а)).

Объемные критические температуры составляли $26 \div 28$ К, средний размер кристаллитов — несколько десятков микрон (рис. 2.17(б)). На изображении с электронного микроскопа (рис. 2.17(б)) также видна примесь изолятора LaOF (белые точки). Рентгеновская дифракция показала присутствие единственной сверхпроводящей фазы LaO(F)FeAs (рис. 2.17(в)) с симметрией $P4/nmm$ с параметрами $a = 4.025$ Å и $c \approx 8.731$ Å. Доля несверхпроводящих фаз LaOF и FeAs не превышает 3 % [203].

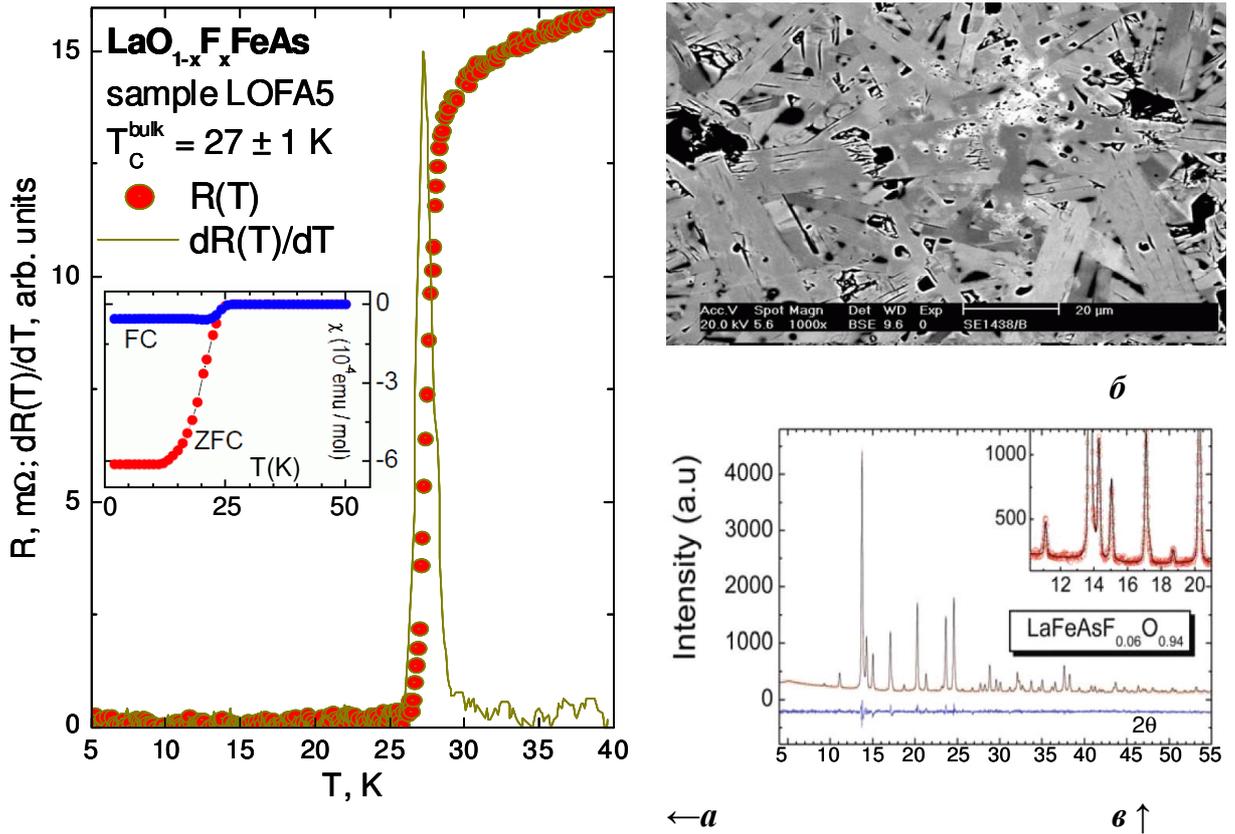


Рис. 2.17. (а) Зависимости сопротивления $R(T)$ (кружки), $dR(T)/dT$ (линия) и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (при 2 мТл; на вставке) от температуры для оптимально допированного поликристалла $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ ($T_C^{\text{bulk}} \approx 27 \pm 1$ К). (б) Фотография структуры поликристалла La-1111, сделанная с помощью электронного микроскопа (взята из [203]). Размер кристаллитов — десятки микрон, содержание побочных фаз FeAs и LaO_xF_y (белые точки) — не более 3 %. (в) Рентгеновские спектры почти оптимально допированного La-1111 (взяты из [203]): экспериментальный (точки; на вставке), подогнанный (линии) и их разность (нижняя линия).

Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-\delta}\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ С ПОМОЩЬЮ АНДРЕЕВСКОЙ И ВНУТРЕННЕЙ АНДРЕЕВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию особенностей сверхпроводящего состояния железосодержащих оксипниктидов $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-\delta}\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ и определению величин сверхпроводящих щелей Δ_L и Δ_S методами андреевской и внутренней андреевской спектроскопии. Глава содержит ВАХ и $dI(V)/dV$ -спектры андреевских контактов, измеренные в диапазоне температур $4.2 \text{ K} \leq T \leq 53 \text{ K}$.

§ 3.1. Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $\text{GdO}_{1-\delta}\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. Влияние температуры на форму спектров андреевских контактов

На рисунке 3.1 приведены ВАХ и спектр динамической проводимости контакта #d06 в образце E11 семейства $\text{GdO}(\text{F})\text{FeAs}$ с $T_C^{\text{bulk}} \approx 53 \text{ K}$, измеренные при $T = 4.2 \text{ K}$. Далее, для краткости, будем обозначать контакт как E11_d06. Хорошо видно, что при малых смещениях ВАХ проходит выше соответствующей омической зависимости (штриховая линия), т.е. имеет участок избыточного тока — фуг, характерный для андреевского режима с высокой прозрачностью барьера. На спектре динамической проводимости наблюдается серия минимумов: наиболее интенсивный, расположенный на смещении $V_{nL=1} \approx \pm 22 \text{ мВ}$, и похожий по форме, но с меньшей амплитудой при $V_{nL=2} \approx \pm 11 \text{ мВ}$ (обозначены на рис. 3.1 как $n_L = 1$ и $n_L = 2$, соответственно). Согласно формуле для субгармонической щелевой структуры $V_n = 2\Delta/en$, эти минимумы определяют величину большой щели $\Delta_L \approx 11 \text{ мэВ}$. Положение следующей особенности, расположенной при меньшем смещении, $V_{nS=1} \approx \pm 5 \text{ мВ}$, не является третьим андреевским рефлексом, т.к. не со-

ответствует его ожидаемому по формуле положению $V_{n_L=3} \approx \pm 7.3$ мВ. Следовательно, эта особенность может быть интерпретирована как первый андреевский рефлекс от малой щели $\Delta_S \approx 2.5$ мэВ. Штрихпунктирной линией показана аппроксимация СГС от большой щели этого спектра на основе однощелевой модели [185] для SnS-андреевского контакта с «шарвиновским» отношением $l/a = 2.5$. Хорошее соответствие экспериментальной и теоретической характеристик означает, что область слабой связи имеет высокую прозрачность и формально проявляет свойства металла, а контакт находится в баллистическом режиме.

Взяв для оценки объемную критическую температуру образца E11, можно вычислить характеристическое отношение для большой щели $2\Delta_L/k_B T_C^{\text{bulk}} \approx 4.8$. Если представить, что этот $dI(V)/dV$ -спектр соответствует стопочному контакту с $N \geq 2$, то характеристическое отношение будет $2\Delta_L/k_B T_C^{\text{bulk}} \approx 4.8/N \leq 2.4$, что по очевидным соображениям невозможно для большой щели, т.к. оказывается меньше БКШ-предела 3.52. Значит, данные рис. 3.1 получены на одиночном SnS-контакте; при этом из-за относительно большого диаметра этого контакта наблюдаются только две щелевые особенности от Δ_L , а СГС от малой щели сильно размыта, по-видимому, из-за сильного влияния поверхности. Тем не менее, основные щелевые особенности от Δ_L видны достаточно четко, таким образом, мы можем использовать этот спектр для того чтобы нормировать на него спектры стопочных контактов на образцах с близкими T_C .

На рис. 3.2(a) светлой линией приведен $dI(V)/dV$ -спектр другого андреевского контакта #с, полученный на образце KHL3 при $T = 4.2$ К. Ярво выраженный минимум динамической проводимости, расположенный на смещении $V \approx \pm 44$ мВ (обозначен как $n_L^{\text{stack}} = 1$) схож по форме с первым андреевским рефлексом от Δ_L на рассмотренном выше одноконтантном спектре (см. рис. 3.1; на рис. 3.2(a) показан линией черного цвета). На $V \approx \pm 22$ мВ видна вторая особенность (обозначена на $n_L^{\text{stack}} = 2$), причем ее положение совпадает с минимумом $n_L = 1$ на спектре SnS-контакта E11_d06. Так как изменение величины большой щели в два раза при сходных T_C маловероятно, можно предположить, что контакт KHL3_с образовался на ступеньке криогенного скола, состоящей из двух слоев. Тогда масштабирование оси смещений для данного спектра в два раза должно привести к тому, что

особенности СГС на этом спектре будут находиться на тех же смещениях, что и на одноконтактной характеристике E11_d06. Действительно, после нормировки на 2 (рис. 3.2(б)) мы достигли совпадения положений как первого ($n_L = 1$), так и второго ($n_L = 1$) андреевского рефлексов от большой щели. Значит, характеристика KHL3_c соответствует структуре S-n-S-n-S, т.е. стопке из двух контактов, в которой мы наблюдаем эффект внутренних многократных андреевских отражений.

Подобная нормировка на одноконтактный спектр E11_d06 (верхняя характеристика) была проведена и $dI(V)/dV$ стопочных контактов, приведенных на рис. 3.3 (сверху вниз): KHL3_c ($N = 2$, см. рис. 3.2), KHL9_d7 ($N = 6$), KHL8_c ($N = 6$) и KHL12_c ($N = 9$). Разделив значения оси напряжений спектров стопочных контактов на целые числа — 2, 6, 6 и 9, соответственно, — мы получаем совпадение (в пределах 10 % погрешности) положений андреевских рефлексов как от большой щели $\Delta_L \approx 11$ мэВ (обозначены серыми областями, штрихами и значками n_L), так и от малой щели $\Delta_S \approx 2.7$ мэВ (вертикальные линии, стрелки и значки n_S). Это означает, что наблюдаемые особенности хорошо воспроизводятся, а обнаруженный эффект — внутренние многократные андреевские отражения — не зависит ни от метода изготовления образца, ни от геометрии контакта.

Нормированные $I(V)$ - и $dI(V)/dV$ -характеристики контактов с $N = 8, 9$ и 11 ($T = 4.2$ К) приведены на рис. 3.4. ВАХ имеют четко выраженный пьедестал, а также серии горизонтальных участков, соответствующих минимумам динамической проводимости. СГС от большой щели определяет значение $\Delta_L \approx 10.8$ мэВ (отмечена серыми областями и значками n_L), от малой щели — $\Delta_S \approx 2.5$ мэВ (штрихпунктирные линиями, стрелки и значки n_S). Наблюдаемый сдвиг положения первой андреевской особенности от Δ_L в сторону меньших смещений (на спектрах стопочных контактов с большими N) ожидаем в соответствии с теорией Кюммеля и др. [185] (см. рис. 2.12). Тем не менее, хотя подобный сдвиг в нашем эксперименте невелик и находится в пределах 10 % погрешности, наличие второго и третьего андреевских рефлексов позволяет определить истинное значение щели, исключив слабое отклонение положения первой особенности от смещения $2\Delta_L/e$.

Стоит отметить, что величины большой и малой щели не зависят от геометрических размеров контакта и, более того, воспроизводятся для гадолиниевых

оксипниктидов различного состава (с оптимальными T_C): $GdO_{1-x}F_xFeAs$ и $GdO_{0.88}FeAs$ (см. рис. 3.3, 3.4). Зависимости положений андреевских рефлексов для большой щели (сплошные значки) и малой щели (открытые значки) от их обратного номера, $V_{nL,S}(1/n)$, построены для оптимально допированных образцов с $T_C = 46 \div 53$ К (по данным рис. 3.1–3.4) на рис. 3.5. Экспериментальные точки группируются в две прямые линии, проходящие, как и ожидается, через начало координат, что позволяет нам получить средние значения щелей при $T = 4.2$ К: $\Delta_L = 11 \pm 1$ мэВ, $\Delta_S = 2.6 \pm 0.4$ мэВ.

Интенсивность наблюдаемых минимумов динамической проводимости почти экспоненциально падает с ростом их номера n , что становится наглядным после вычета монотонного общего хода спектров (рис. 3.6(a)). Начало СГС от малой щели при этом сопровождается резким увеличением интенсивности ее минимумов относительно соседних особенностей высоких порядков ($n_L = 2, 3$) от большой щели (рис. 3.6(б)). Более того, четко прослеживается тенденция улучшения качества спектров: при увеличении числа контактов в стопке минимумы СГС от обеих щелей становятся более резкими (см. рис. 2.9, 3.3, 3.4). Нельзя также не обратить внимание на воспроизводящуюся тонкую структуру минимумов СГС от Δ_L , имеющих слегка асимметричную форму: при уменьшении напряжения динамическая проводимость сначала резко падает, достигая минимума, затем более плавно увеличивается. На спектрах наиболее качественных контактов KHL3_c, KHL8_c, KHL10_e разрешается также дополнительная особенность (перегиб) при $V = (0.75 \div 0.8) \cdot V_{nL=1}$, являющаяся [199,200,202] признаком 20–30 % анизотропии Δ_L в k -пространстве. Сделать выводы о степени анизотропии Δ_S пока не представляется возможным, поскольку СГС от малой щели расположена на подъеме проводимости (пьедестале от большой щели), что затрудняет интерпретацию формы ее андреевских рефлексов. Значительная амплитуда первых минимумов СГС как для Δ_L , так и Δ_S позволяет сделать косвенное заключение об отсутствии нулей (т.н. узлов) в зависимости сверхпроводящих параметров порядка от направления в k -пространстве (согласно оценкам Деверо и Фулде [202], наличие узлов снизило бы на порядок амплитуду андреевских рефлексов, а дополнительные особенности не наблюдались).

Влияние температуры на СГС от большой щели на спектре стопки из двух контактов KHL3_c ($N = 2$) показано на рис. 3.7(a). Для удобства восприятия характеристики сдвинуты вдоль вертикальной оси в порядке увеличения T от 4.2 К до локальной критической температуры $T_C^{\text{local}} \approx 46$ К, при которой спектр линеаризуется. Андреевские рефлекссы от большой щели $\Delta_L \approx 11$ мэВ отмечены значками n_L . При $T \rightarrow T_C^{\text{local}}$ основная щелевая особенность размывается и становится менее интенсивной, тем не менее, теории [185,187] позволяют нам определять величину Δ_L при всех температурах из положения минимума. Здесь и далее будем использовать следующую систему обозначений на зависимостях положений особенностей от температуры: минимумам СГС от большой щели будут соответствовать треугольники, минимумам от малой щели — кружки; первым андреевским особенностям ($n = 1$) — крупные значки, вторым ($n = 2$) — мелкие значки, а светлыми аналогичными значками будут показаны нормированные зависимости. Зависимость положений первого, $V_{nL=1}$ (крупные треугольники), и второго, $V_{nL=2}$ (мелкие треугольники), андреевских минимумов для большой щели от температуры построены на рис. 3.7(б). Для сравнения мы приводим также нормированную зависимость $2 \cdot V_{nL=2}(T)$ (светлые треугольники): после такой нормировки становится очевидным, что наблюдаемые на спектрах особенности имеют одинаковую температурную зависимость. Аналогичное температурное поведение этих особенностей подтверждает тот факт, что они относятся к одной СГС. Хотя структура от малой щели на этих спектрах сильно размыта (по причинам, описанным выше), слабое отклонение $V_{nL=1,2}(T)$ от однощелевой БКШ-образной функции позволяет косвенно судить о наличии второй щели.

Динамическая проводимость контакта KHL8_c ($N = 6$), измеренная в диапазоне $4.2 \text{ К} \leq T \leq T_C^{\text{local}}$, приведена на рис. 3.8(a). Контакт был получен в бесфторовом образце номинального состава $\text{GdO}_{0.88}\text{FeAs}$, локальная критическая температура — $T_C^{\text{local}} \approx 50$ К. Минимумы от большой щели $\Delta_L \approx 11.2$ мэВ отмечены значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 2.8$ мэВ — значками n_S . Хорошо видно, как основные щелевые особенности ($n = 1$) сдвигаются в сторону меньших смещений при увеличении температуры. Зависимости положений этих особенностей от T построены на рис. 3.8(б) крупными значками: треугольниками для Δ_L ($n_L = 1$) и

черными кружками для Δ_S ($n_S = 1$). Хотя второй андреевский минимум от большой щели имеет относительно небольшую амплитуду (это можно объяснить тем, что для этого контакта $a \approx l$), изменение его положения четко прослеживается вплоть до T_C^{local} : оно приведено мелкими треугольниками на рис. 3.8(б) ($n_L = 2$). Нормируя эту зависимость на температурное поведение минимума $n_L = 1$, т.е. умножая ее на 2 (светлые мелкие треугольники; $n_L = 2$ норм.), убеждаемся, что эти особенности ведут себя с увеличением T сходным образом и, следовательно, отражают свойства одного и того же конденсата. Малая щель ведет себя иначе: при нормировании ее на зависимость для большой щели, $V_{n_S=1}(T) \cdot V_{n_L=1}(0) / V_{n_S=1}(0)$ (светлые кружки; $n_S = 1$ норм.), можно видеть сильное различие в температурном поведении Δ_L - и Δ_S -особенностей. При этом $V_{n_S=1}(T)$ и $V_{n_L=1}(T)$ не описываются однощелевой моделью (соответствующая БКШ-подобная функция приведена штрихпунктирной линией для сравнения).

Спектры андреевской стопки KHL8_f, состоящей, судя по сравнению с одноконтактной характеристикой, из трех контактов и полученной на том же образце $\text{GdO}_{0.88}\text{FeAs}$, измерены в интервале температур $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C^{\text{local}} \approx 49 \text{ K}$ (рис. 3.9(а)). Минимумы от большой щели $\Delta_L \approx 12.5 \text{ мэВ}$ отмечены значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 3 \text{ мэВ}$ — значками n_S . На вставке приведен увеличенный фрагмент спектра при $T = 4.2 \text{ K}$ в диапазоне малых смещений с вычтенным линейным ходом. Это позволило достичь большей четкости андреевских минимумов от Δ_S и построить температурные зависимости положений первой (крупные черные кружки) и второй (мелкие черные кружки) особенностей на рис. 3.9(б). Аналогично построениям рис. 3.8(б), после нормировки $V_{n_S=2}(T)$ на $V_{n_S=1}(T)$ (светлые мелкие кружки) становится очевидным принадлежность этих особенностей к одной СГС. Положение особенности, соответствующей $2\Delta_L$ ($n_L = 1$; треугольники; взято по середине дублета), смещается при увеличении T отлично как от малой щели (нормированная зависимость $V_{n_S=1}(T) \cdot V_{n_L=1}(0) / V_{n_S=1}(0)$ приведена светлыми крупными кружками), так и от БКШ-образной функции (штрихпунктирная линия). Тем не менее, если сравнить зависимости $\Delta_L(T)$ с рис. 3.7–3.9 между собой, становится очевидной воспроизводимость температурного поведения большой щели.

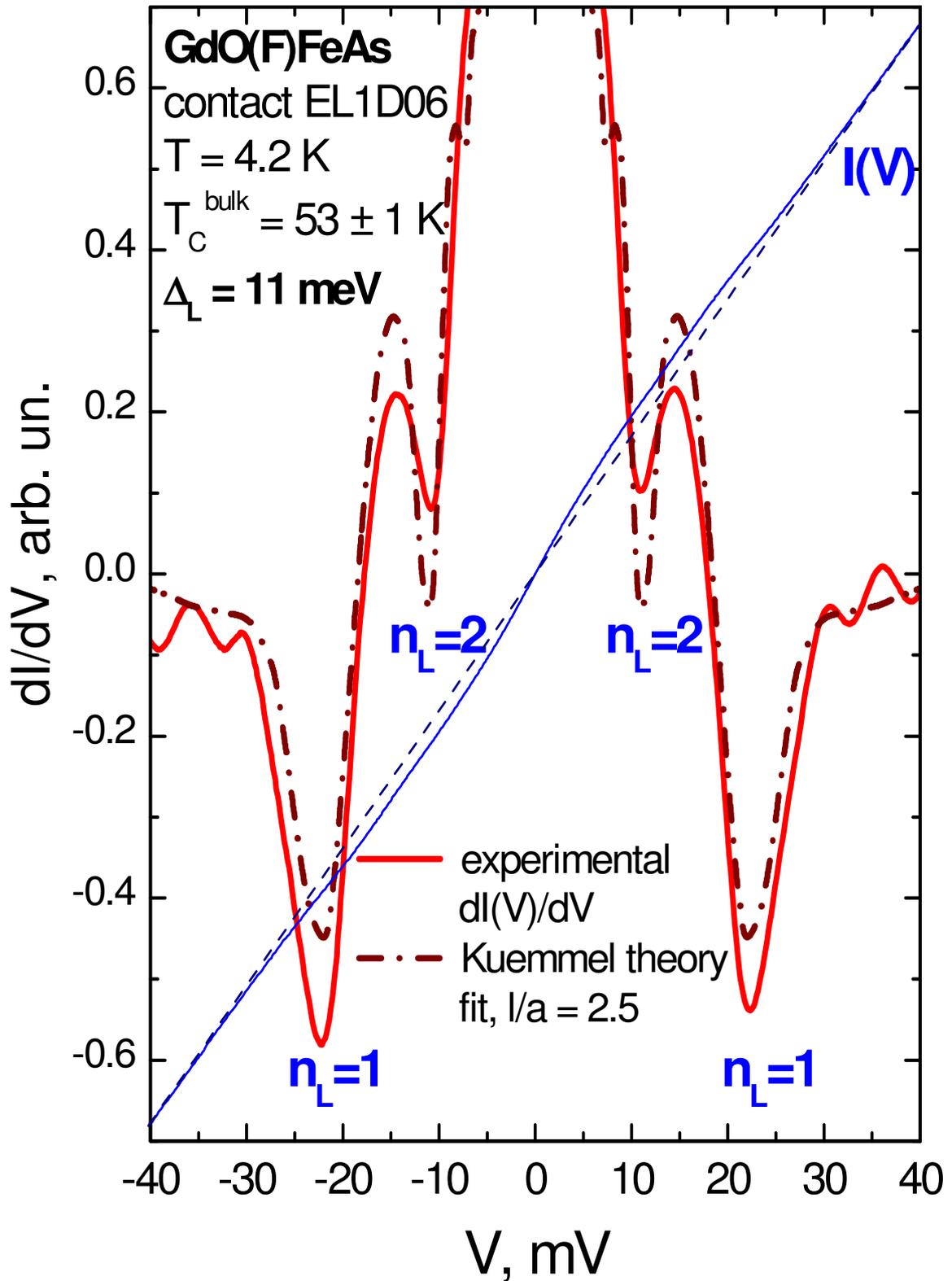


Рис. 3.1. ВАХ (тонкая сплошная линия) и динамическая проводимость (жирная сплошная линия) SnS-контакта EL1_d06 в поликристалле $GdO_{1-x}F_xFeAs$ и фитинг этого спектра на основе теории Кюммеля и др. [185] (штрихпунктирная линия). $T_C^{\text{bulk}} \approx 53$ K, $T = 4.2$ K. Андреевские рефлексы от большой щели $\Delta_L \approx 11$ мэВ отмечены значками n_L . Омическая зависимость (штриховая линия) приведена для наглядности.

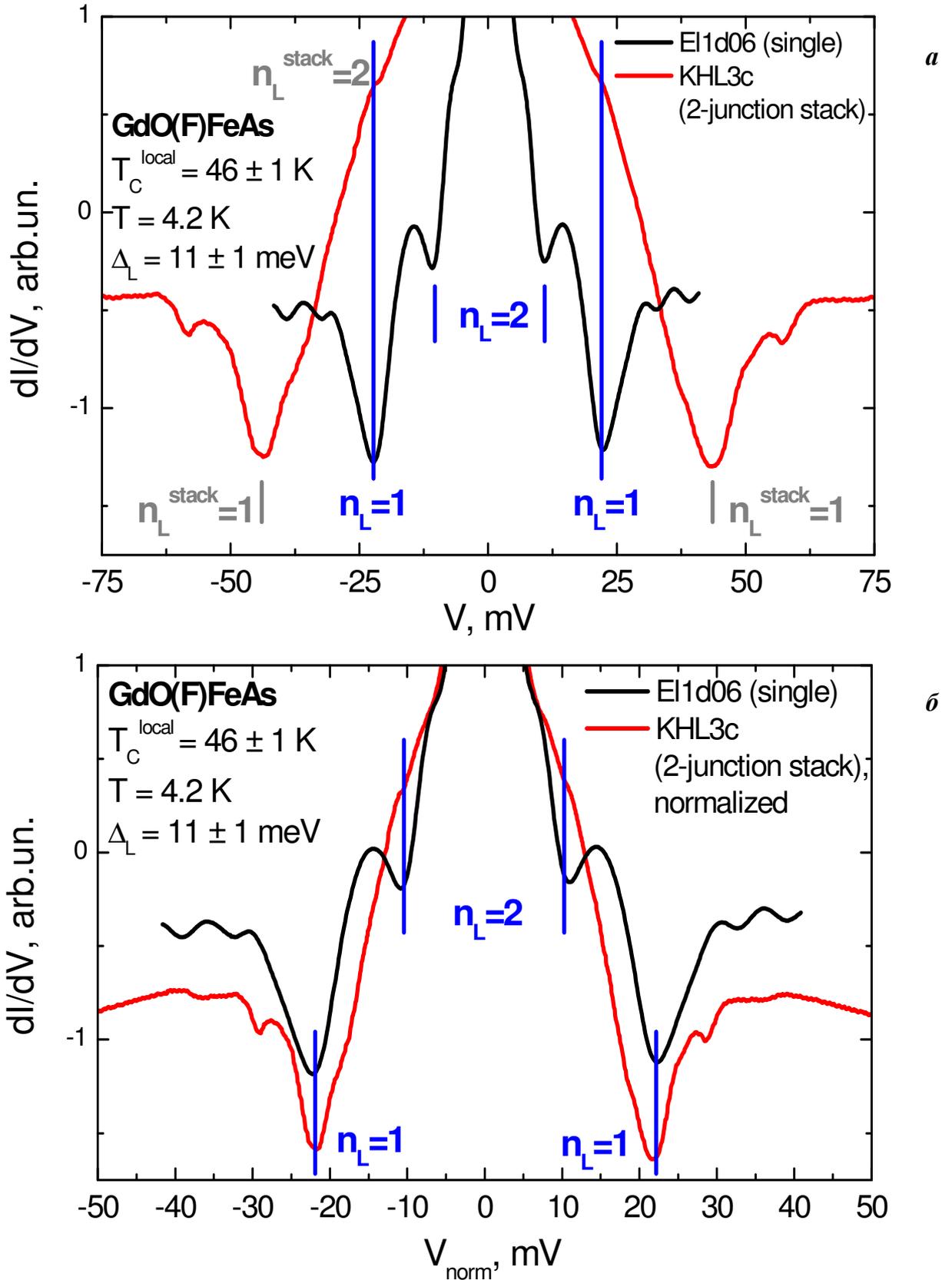


Рис. 3.2. Динамическая проводимость одиночного SnS-контакта E11_d06 и 2-контактной стопки KHL3_c (**a** — экспериментальная; **b** — нормированная на одноконтактный спектр). $T_C^{\text{local}} = 46 \pm 1 \text{ K}$, $T = 4.2 \text{ K}$. Андреевские рефлекссы от большой щели $\Delta_L \approx 11 \text{ мэВ}$ отмечены значками n_L (n_L^{stack} — на ненормированном спектре).

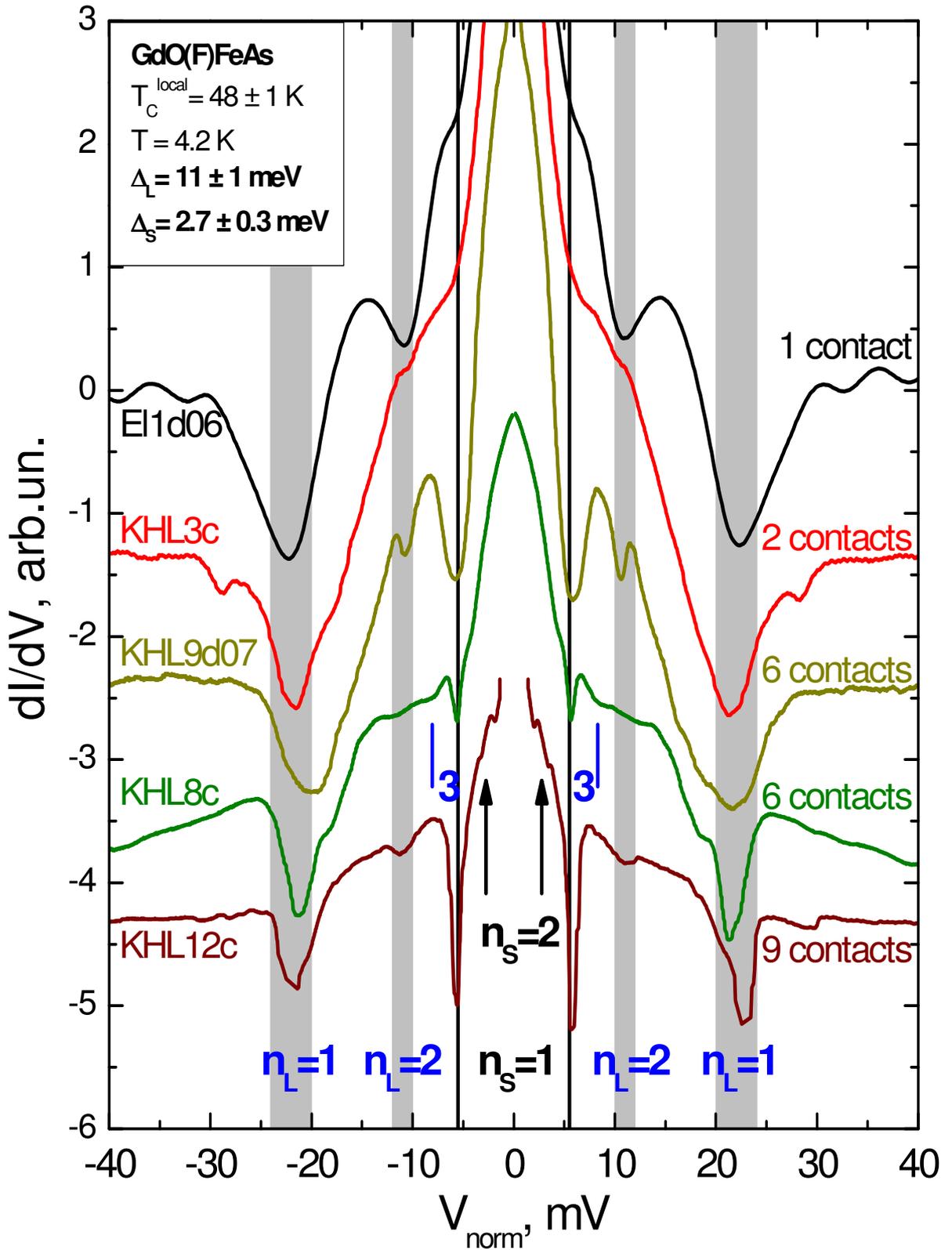


Рис. 3.3. Динамическая проводимость стопочных контактов KHL3_c (число контактов в стопке $N = 2$), KHL9_d07 ($N = 6$), KHL8_c ($N = 6$) и KHL12_c ($N = 9$), нормированная на спектр одиночного контакта E11_d06. $T_C^{local} = 48 \pm 1$ K, $T = 4.2$ K. Андреевские рефлексии от большой щели $\Delta_L \approx 11$ мэВ отмечены серыми областями (ширина определяет погрешность), штрихами и значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 2.7$ мэВ — черными линиями, стрелками и значками n_S .

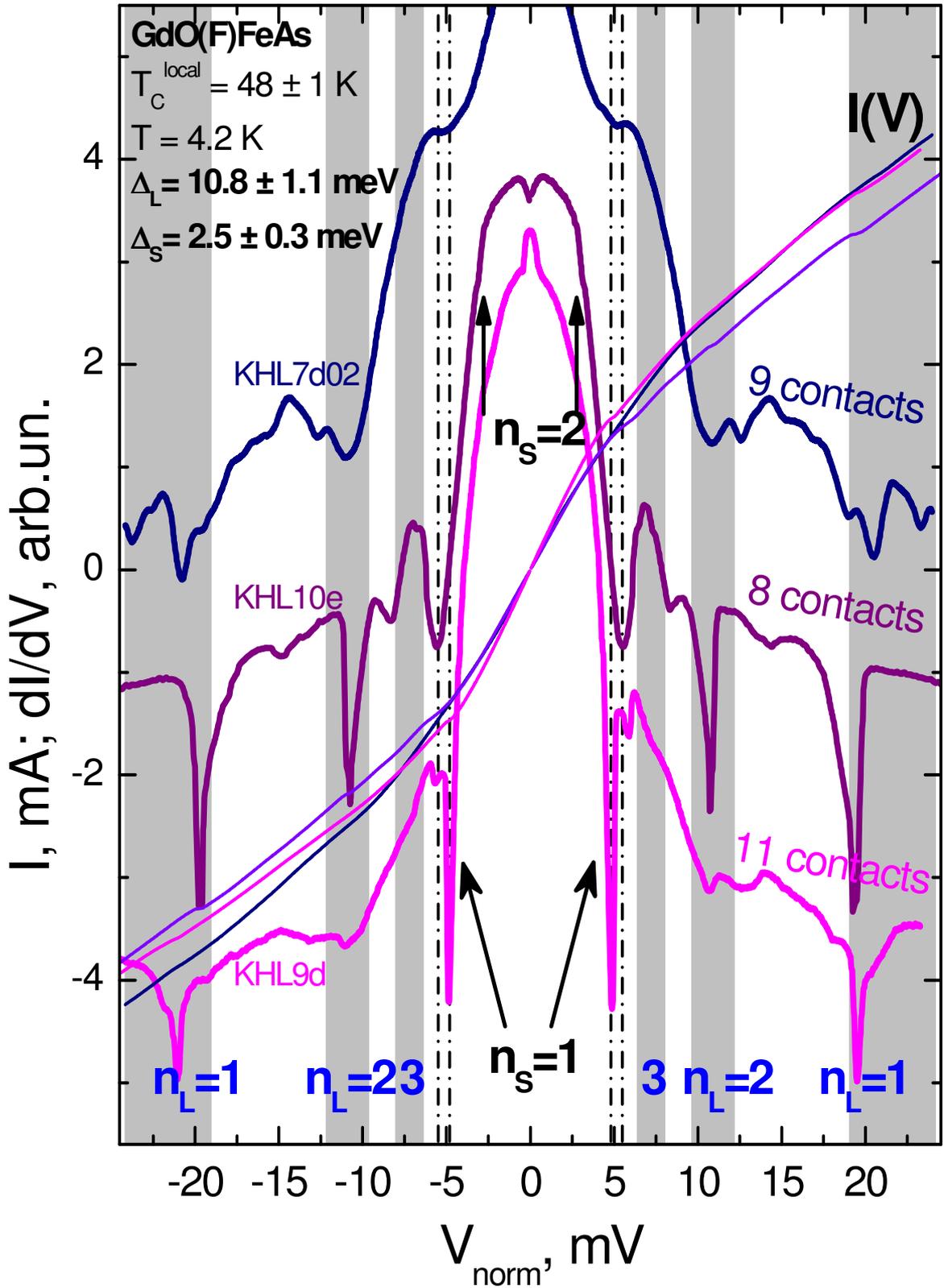


Рис. 3.4. Нормированные ВАХ (тонкие сплошные линии) и динамическая проводимость (жирные линии) стопочных контактов KHL7_d02 ($N = 9$), KHL10_e ($N = 8$), KHL9_d ($N = 11$). $T_C^{local} = 48 \pm 1$ K, $T = 4.2$ K. Андреевские рефлекссы от большой щели $\Delta_L \approx 10.8$ мэВ отмечены серыми областями (ширина определяет погрешность) и значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 2.5$ мэВ — штрихпунктирными линиями (отмечают диапазон погрешности), стрелками и значками n_S .

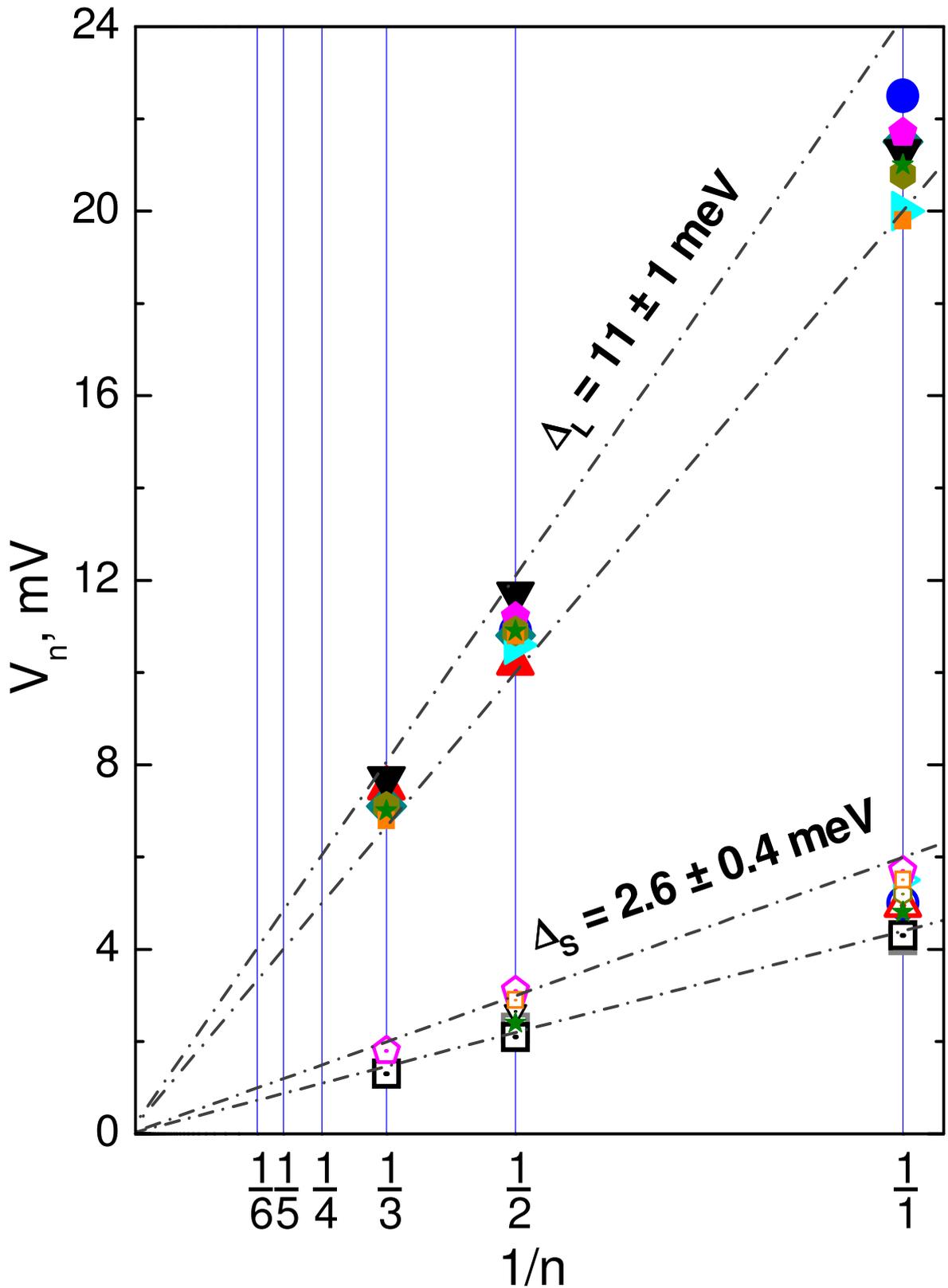


Рис. 3.5. (а) Зависимость положений андреевских рефлексов для большой и малой щели V_{nLS} ($T_C = 46 \div 53 \text{ K}$) на спектрах проводимости SnS-контактов в поликристаллах $GdO(F)FeAs$, приведенных на рис. 3.1–3.4, от обратного номера $1/n$. Сплошные значки относятся к Δ_L , открытые — к Δ_S . Средние значения щелей при $T = 4.2 \text{ K}$: $\Delta_L = 11 \pm 1 \text{ мэВ}$, $\Delta_S = 2.6 \pm 0.4 \text{ мэВ}$.

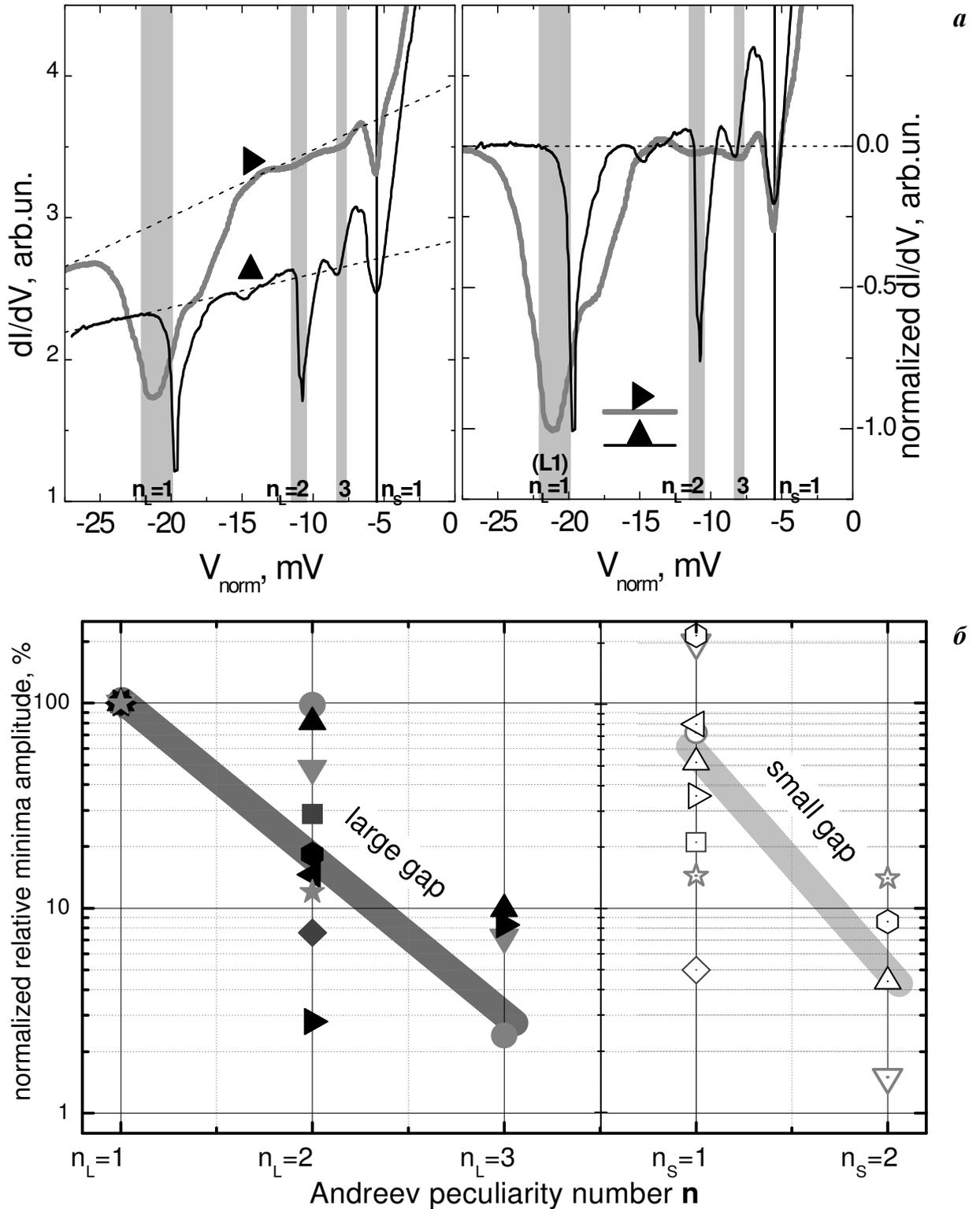


Рис. 3.6. (а) Фрагменты dI/dV -спектров, полученных в эксперименте (слева) и после подавления монотонного хода (справа). Андреевские рефлексы от большой щели значками n_L , от малой щели — значками n_S . (б) Зависимость относительной амплитуды андреевских рефлексов для большой и малой щели (нормированной на амплитуду минимума $n_L=1$) от номера n для спектров SnS -контактов, приведенных на рис. 3.3, 3.4. $T_C = 46 \div 53$ K).

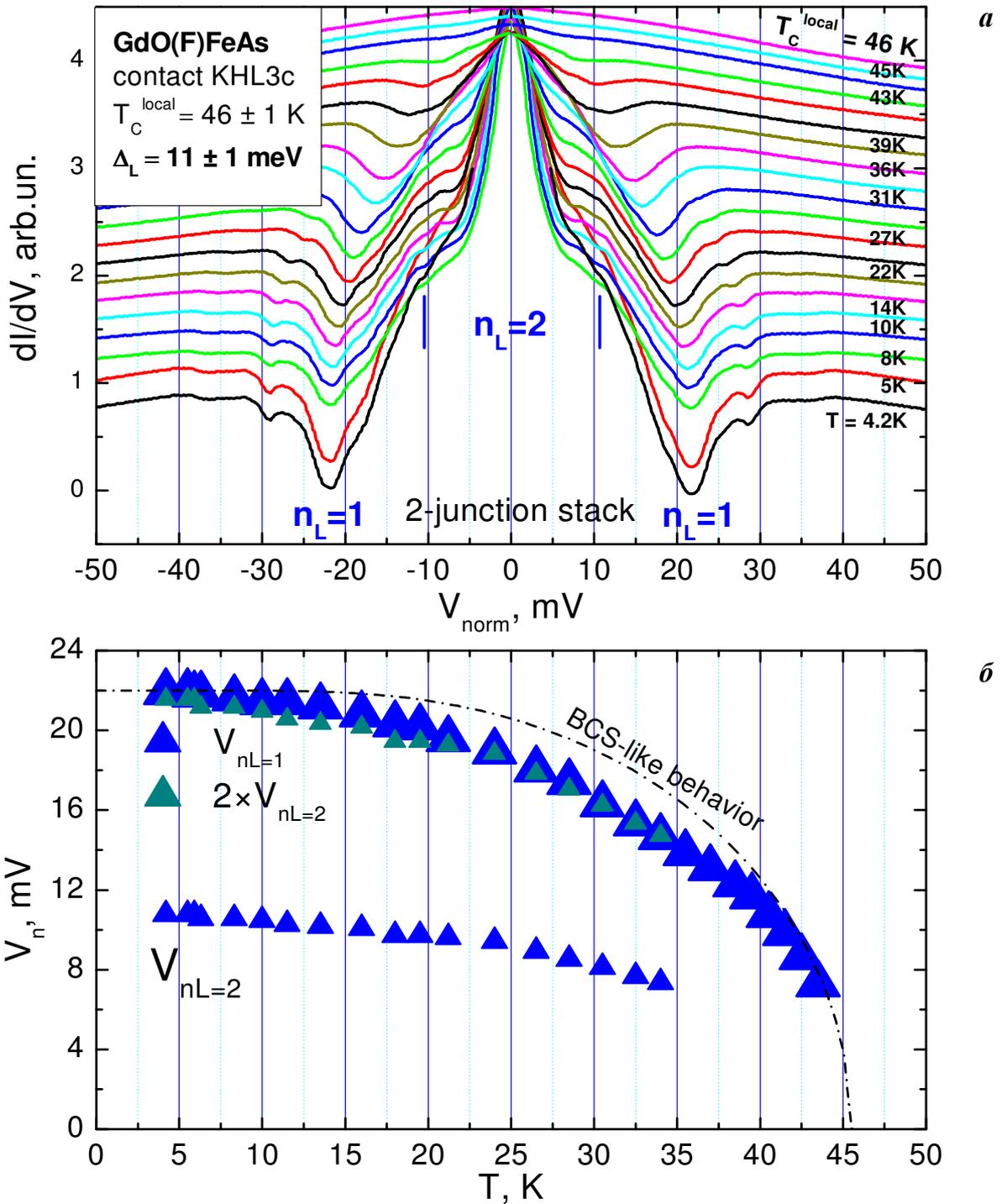
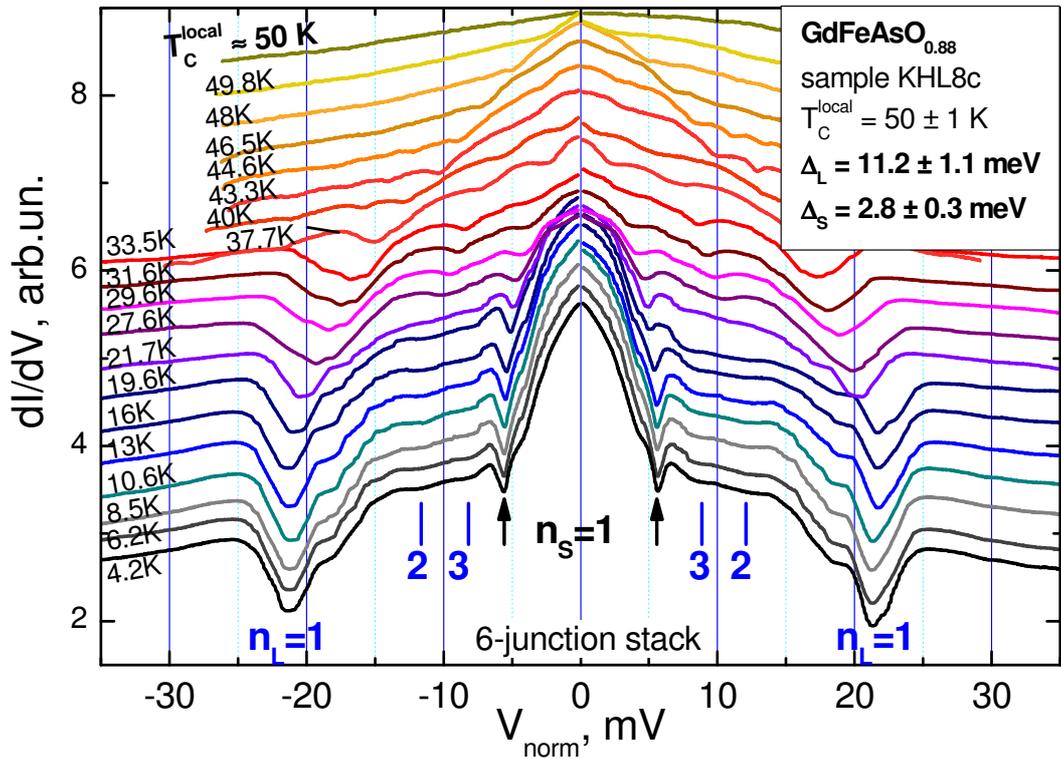
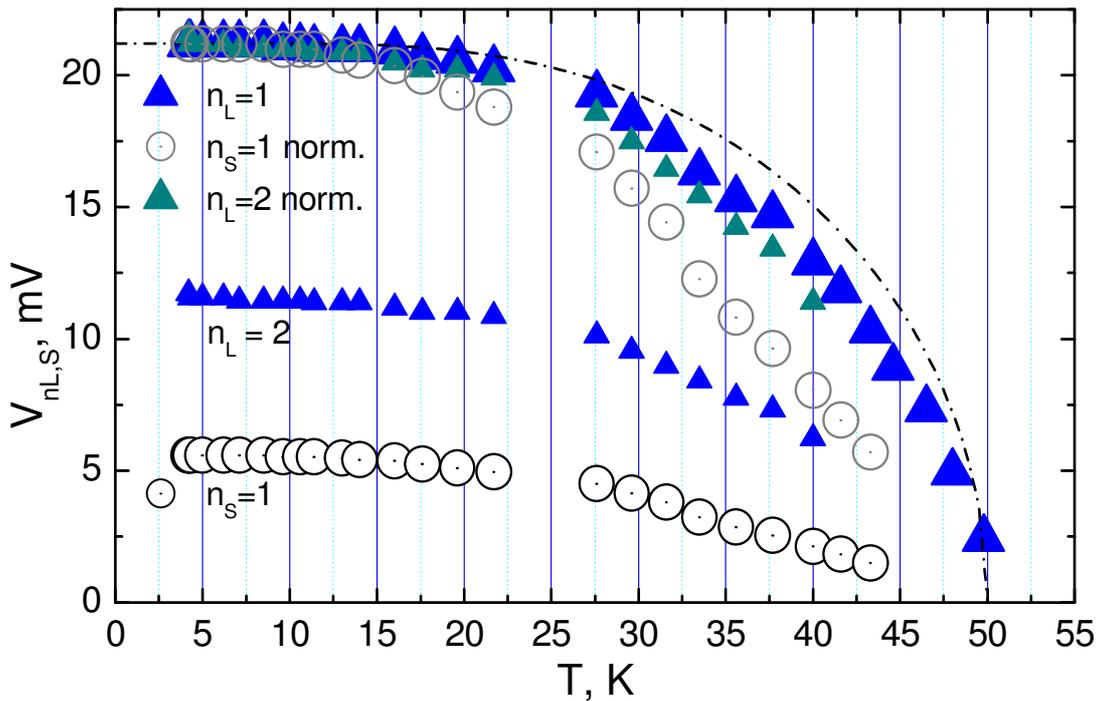


Рис. 3.7. (а) Нормированная динамическая проводимость стопочного контакта KHL3_c ($N = 2$), измеренная в интервале температур $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C^{\text{local}} \approx 46 \text{ K}$. Андреевские рефлексы от большой щели $\Delta_L \approx 11 \text{ мэВ}$ отмечены значками n_L . (б) Зависимость положений первого, $V_{nL=1}$ (крупные треугольники), и второго, $V_{nL=2}$ (мелкие треугольники), андреевских рефлексов для большой щели от температуры. Нормированная зависимость $2 \cdot V_{nL=2}(T)$ и однощелевая БКШ-образная функция приведены светлыми треугольниками и штрихпунктирной линией, соответственно.



a



b

Рис. 3.8. (а) Нормированная dI/dV стопочного контакта KHL8_c ($N = 6$), записанная при $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C^{\text{local}} \approx 50 \text{ K}$. Спектры сдвинуты по вертикали для наглядности. Минимумы от большой щели $\Delta_L \approx 11.2 \text{ мэВ}$ отмечены значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 2.8 \text{ мэВ}$ – значками n_S . (б) Температурные зависимости положений особенностей от Δ_L первой, $V_{nL=1}$ (крупные треугольники), и второй, $V_{nL=2}$ (мелкие треугольники), и первой от Δ_S , $V_{nS=1}$ (черные кружки). Однощелевая БКШ-образная функция (штрихпунктирная линия) и нормированные зависимости $2 \cdot V_{nL=2}(T)$ (светлые мелкие треугольники; $n_L = 2$ норм.), $V_{nS=1}(T) \cdot V_{nL=1}(0) / V_{nS=1}(0)$ (светлые кружки; $n_S = 1$ норм.) приведены для сравнения.

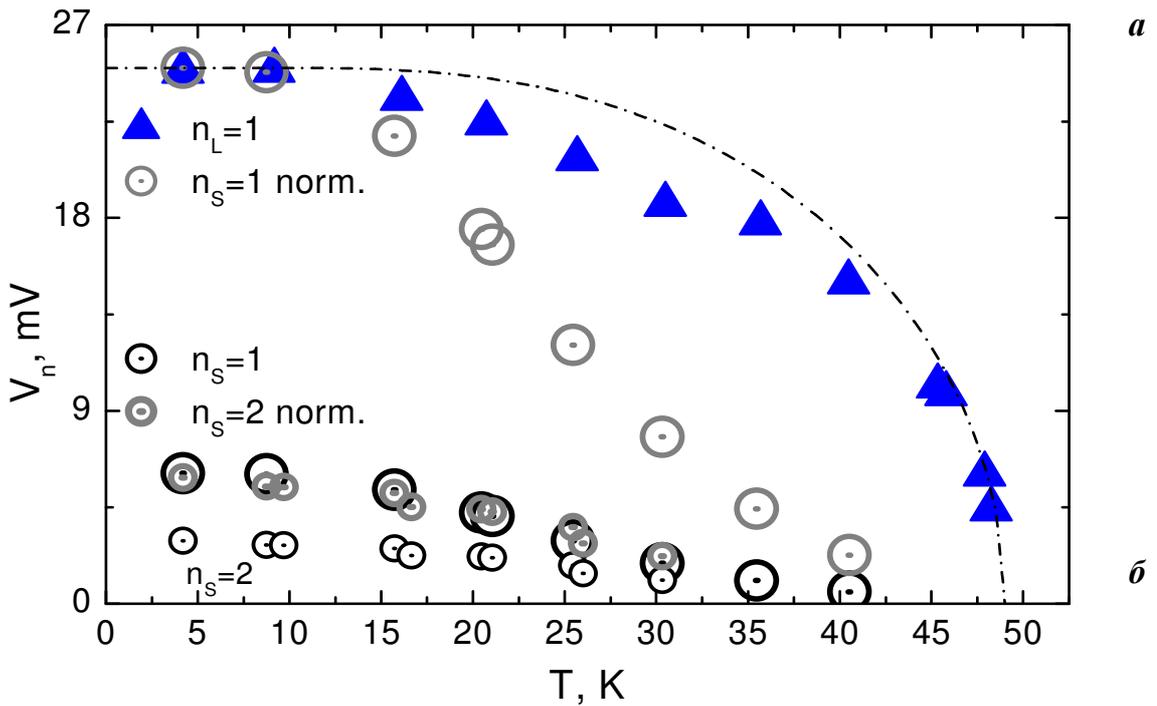
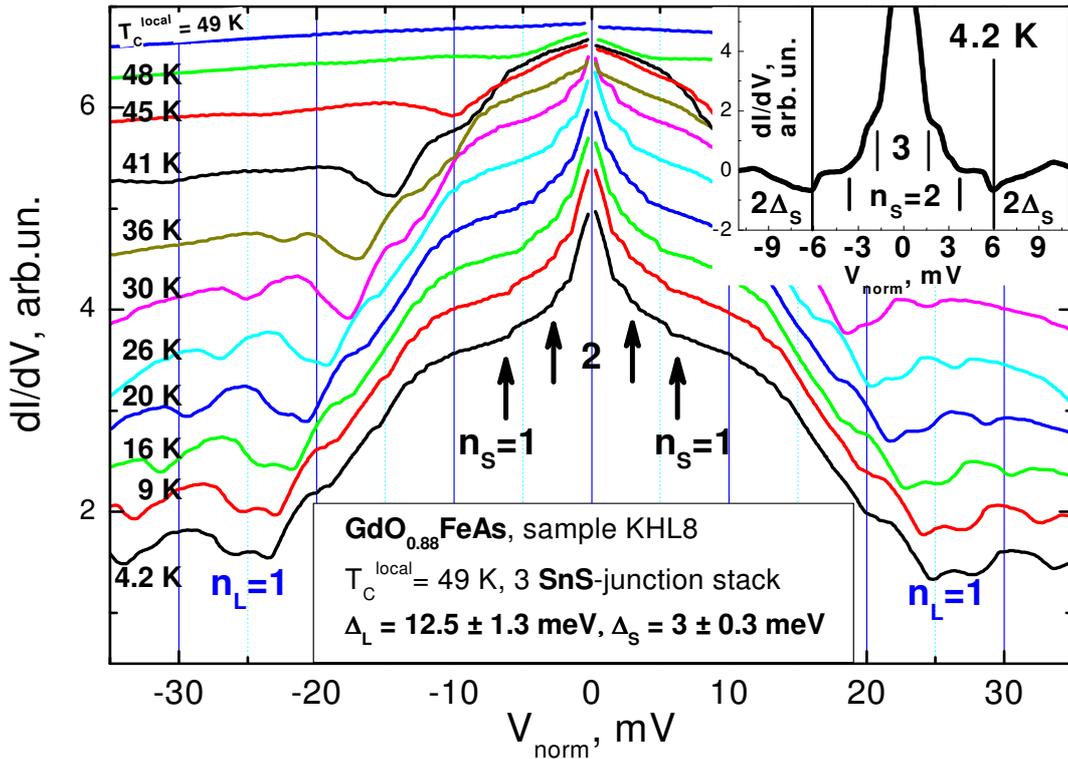


Рис. 3.9. (а) Нормированная dI/dV столбчатого контакта KHL8_f ($N = 3$), измеренная при $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C^{\text{local}} \approx 49 \text{ K}$. Минимумы от большой щели $\Delta_L \approx 12.5 \text{ мэВ}$ отмечены значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 3 \text{ мэВ}$ — значками n_S . На вставке — фрагмент спектра при $T = 4.2 \text{ K}$ с подавленным линейным ходом, содержащий СГС от Δ_S . (б) Температурные зависимости положений особенностей от Δ_L , $V_{nL=1}$ (крупные треугольники), и Δ_S , первой, $V_{nS=1}$ (крупные черные кружки), и второй, $V_{nS=2}$ (мелкие черные кружки). Однощелевая БКШ-функция и нормированные зависимости $2 \cdot V_{nS=2}(T)$, $V_{nS=1}(T) \cdot V_{nL=1}(0) / V_{nS=1}(0)$ приведены штрихпунктиром и светлыми кружками, мелкими и крупными, соответственно.

§ 3.2. Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. Влияние температуры на форму спектров андреевских контактов

Вольтамперная характеристика с избыточным током, содержащая серию особенностей динамическая проводимость $dI(V)/dV$ и ее производная $d^2I(V)/dV^2$ для контакта LOFA2_d02, созданного в оптимально допированном поликристалле $\text{LaO}(\text{F})\text{FeAs}$ с критической температурой $T_C^{\text{bulk}} \approx 28$ К, приведены на рис. 3.10(a). Аналогично Gd-1111, полученные на La-1111 туннельные данные (рис. 3.10–3.14) типичны для SnS-андреевского режима высокой прозрачности. Использование в измерениях ВАХ генератора тока позволяет однозначно констатировать наличие или отсутствие сверхтока. В случае контакта на рис. 3.10(a) сверхпроводящие закортки отсутствуют, а ВАХ и ее производная симметричны и свободны от шумов. Последнее указывает на то, что SN-интерфейсы не заряжаются в процессе измерений, а контактная область не перегревается. На $dI(V)/dV$ -характеристике была вычтена линейная зависимость для того чтобы добиться большей четкости андреевских особенностей. Минимумы проводимости, расположенные на смещениях $V_{nL=1} \approx \pm 10.8$ мВ и $V_{nL=2} \approx \pm 5.4$ мВ, а также достаточно четкие особенности на $V_{nL=3} \approx \pm 3.6$ мВ, согласно формуле $V_n = 2\Delta/e_n$, составляют СГС от большой щели $\Delta_L \approx 5.4$ мэВ. Перегибы $dI(V)/dV$, соответствующие структурам минимум-максимум на ее производной $d^2I(V)/dV^2$, на смещениях $\approx \pm 2.7$ и ± 2.2 мВ, могут быть интерпретированы как четвертый и пятый андреевские минимумы от Δ_L . Можно предположить, что диаметр этого контакта в 2–3 раза меньше длины свободного пробега, что и послужило причиной сильного размытия андреевских особенностей высоких порядков. Положение следующей особенности, хотя и соответствует ожидаемому по формуле для шестого Δ_L -рефлекса, явно не относится к СГС большой щели, т.к. его амплитуда на порядок превосходит амплитуды минимумов от большой щели. Значит, это первая особенность от СГС малой щели, а ее смещение $V_{nS=1} \approx \pm 1.8$ мВ численно равно $2\Delta_S/e$. Дальнейшая структура от малой щели плохо различима (возможно, из-за того что она находится в области пьедестала от большой щели), однако, минимум-максимум на второй производной ВАХ при $V_{nS=2} \approx \pm 0.9$ мВ можно интерпретировать как вторую Δ_S -особенность.

Положения всех наблюдаемых особенностей V_n в зависимости от их обратного порядкового номера $1/n$ построены на рис. 3.10(б): сплошными значками — для большой щели, открытыми — для малой.

Динамическая проводимость dI/dV (с подавленным монотонным ходом) и d^2I/dV^2 -характеристика при $T = 4.2$ К другого SnS-контакта, LOFA2_d06, полученного на том же образце, приведены на рис. 3.11(а). От СГС большой щели $\Delta_L \approx 6.9$ мэВ на спектре присутствуют четыре минимума, обозначенные ярлыками n_L ; первый рефлекс от малой щели $\Delta_S \approx 1.1$ мэВ — мощный минимум с дублетной структурой (что может быть признаком анизотропии малой щели в k -пространстве) — отмечен стрелками и значками n_S (величина Δ_S взята по середине дублета). Зависимость $V_{nL}(1/n)$ на рис. 3.11(б) имеет слабый разброс значений относительно линейной: немного выпадает только точка для $n_L=1$. Такое поведение неоднократно наблюдалось нами для контактов, полученных на различных сверхпроводниковых образцах, и качественно совпадает с теоретическими предсказаниями [185]. Присутствие двух четких СГС, большое количество наблюдаемых рефлексов от Δ_L , хорошее соответствие их положений ожидаемым — все это говорит о высоком качестве контакта. Отметим, что, хотя эти контакты были получены на одном образце, величины обеих щелей для контакта LOFA2_d06 примерно в на 25 % больше, чем для LOFA2_d02. Вероятно, это связано с различием реальных критических температур контактных областей (T_C^{local}).

Как и в Gd-1111, в лантановых оксипниктидах нами наблюдался эффект внутренних многократных андреевских отражений. Нормированные $I(V)$ и dI/dV при $T = 4.2$ К для стопочной структуры S-n-S-n-S #d14, созданной на образце LOFA4 с более низкой критической температурой $T_C^{\text{bulk}} \approx 25$ К, приведены на рис. 3.12(а). Серые области (их ширина соответствует погрешности) и значки n_L отмечают СГС, содержащую пять андреевских рефлексов от большой щели $\Delta_L \approx 4.6$ мэВ; стрелки и значки n_S — СГС от малой щели $\Delta_S \approx 0.8$ мэВ. На вставке показана зависимость щелевых смещений V_n от $1/n$ для большой (сплошные кружки) и малой щели (открытые кружки). Провалы динамической проводимости $n_L = 1, 2$ от большой щели настолько мощные, что видны на ВАХ в виде горизонтальных участков. Первый Δ_L -минимум также заметно сдвинут в сторону малых

смещений относительно положения $2\Delta_L/e$. Тем не менее, принадлежность особенностей на смещениях $\approx \pm 8$, ± 4.6 и ± 3 мВ к единой СГС не вызывает сомнений, принимая во внимание схожесть их формы (см. увеличенный фрагменте экспериментального спектра (с подавленным ходом; сплошная линия на рис. 3.12(б)). Этот фрагмент был аппроксимирован теоретической dI/dV на основе однощелевой модели Кюммеля и др. [185] (штрихпунктирная линия) для случая $l/a = 2.5$ и 15%-й анизотропии большой щели в k -пространстве. Можно видеть, что сложная асимметричная форма андреевских рефлексов и их положение качественно согласуются с теоретическими. Соответствие положения и формы здесь важнее соответствия относительных амплитуд особенностей СГС, так как величина последних зависит от многих факторов, которые сложно учесть (точного значения отношения l/a и наличия центров рассеяния на границах NS-интерфейсов). Судя по всему, для данного контакта $l/a < 2.5$. Минимумы на $V \approx \pm 1.6$ и ± 0.8 мВ очевидно не вписываются в теоретический спектр для однощелевого случая. Следовательно, они составляют вторую СГС, от малой щели, хотя, как может показаться на первый взгляд (рис. 3.12(а)), из-за мощного пьедестала от Δ_L их амплитуда не столь значительна.

Суммируя данные измерений спектров одиночных и стопочных SnS-контактов на базе LaO(F)FeAs при $T = 4.2$ К, мы привели на рис. 3.13 зависимость положений андреевских рефлексов для большой и малой щели $V_{nL,S}$ от их обратного номера $1/n$. Значительный, на первый взгляд, разброс экспериментальных точек (соответствующий 20%-ному диапазону погрешности) вызван вариацией локальных критических температур контактов — $T_C^{\text{bulk}} = 23 \div 29$ К. Тем не менее, большое число андреевских особенностей, до $n = 5$, позволяет однозначно идентифицировать две независимые СГС и с хорошей точностью определить амплитуды параметров порядка. При максимальных $T_C^{\text{bulk}} \approx 28 \div 29$ К большая щель достигает $\Delta_L \approx 6.9$ мэВ, малая — $\Delta_S \approx 1.2$ мэВ.

Для построения температурных зависимостей щелей были измерены спектры стопочного контакта LOFA6_a ($N = 2$ контакта в стопке) в диапазоне температур $4.2 \text{ К} \leq T \leq T_C^{\text{local}}$ (рис. 3.14(а)). Локальная критическая температура этого контакта невысока, всего 21 К, и была определена по линейаризации динамичес-

кой проводимости. При $T = 4.2$ К (нижняя кривая) различимы минимумы на смещениях $V_{nL=1} \approx \pm 11$ мВ и $V_{nL=2} \approx \pm 5.4$ мВ — андреевские рефлексы от большой щели $\Delta_L \approx 5.4$ мэВ. Несмотря на достаточно сильную размытость особенностей спектров (вероятно, вызванную как анизотропией большой щели, так и относительно большим диаметром контакта $a \approx l$), основные щелевые минимумы от Δ_L ($n_L = 1$) хорошо видны при увеличении температуры вплоть до T_C^{local} . Температурная зависимость их положения $V_{nL=1}(T)$, в целом повторяющая стандартную БКШ-подобную, приведена на рис. 3.14(б) треугольниками. Температурное поведение минимумов $n_L = 1$ типично для «ведущего» конденсата, характеризующегося большей щелью. Особенности, находящиеся при меньших смещениях, при $V_{nS=1} \approx \pm 2.8$ мВ (обозначенные как $n_S = 1$) и $V \approx \pm 1.3$ мВ (обозначенные «foot»), явно не вписываются в СГС от большой щели. Нельзя отнести обе эти особенности и к единой СГС: во-первых, ни их положение, ни соотношение относительных амплитуд ($n_S = 1$ менее интенсивны) не соответствует теории [185–188], во-вторых, они имеют разные температурные зависимости. Минимумы, обозначенные как «foot», резко теряют интенсивность и пропадают уже при $T \approx 7.5$ К, что позволяет интерпретировать их как начало области повышенной проводимости — пьедестала или т.н. «фута». Вместе с тем, зависимость $V_{nS=1}(T)$, приведенная на рис. 3.14(б) черными кружками, повторяет поведение андреевских рефлексов от малой щели в Gd-1111 (см. рис. 3.8, 3.9) и сходным образом отклоняется от температурного хода большой щели $V_{nL=1}(T)$ (для наглядности на рис. 3.14(б) приведено сравнение нормированной зависимости $V_{nS=1}(T) \cdot V_{nL=1}(0) / V_{nS=1}(0)$ (серые кружки) с $V_{nL=1}(T)$). Таким образом, особенности динамической проводимости при $V_{nS=1} \approx \pm 2.8$ мВ являются первыми андреевскими рефлексами от малой щели $\Delta_S \approx 1.4$ мэВ. Рис. 3.14(б) показывает вариацию двух независимых параметров порядка для La-1111, *напрямую* определенную из экспериментальных спектров.

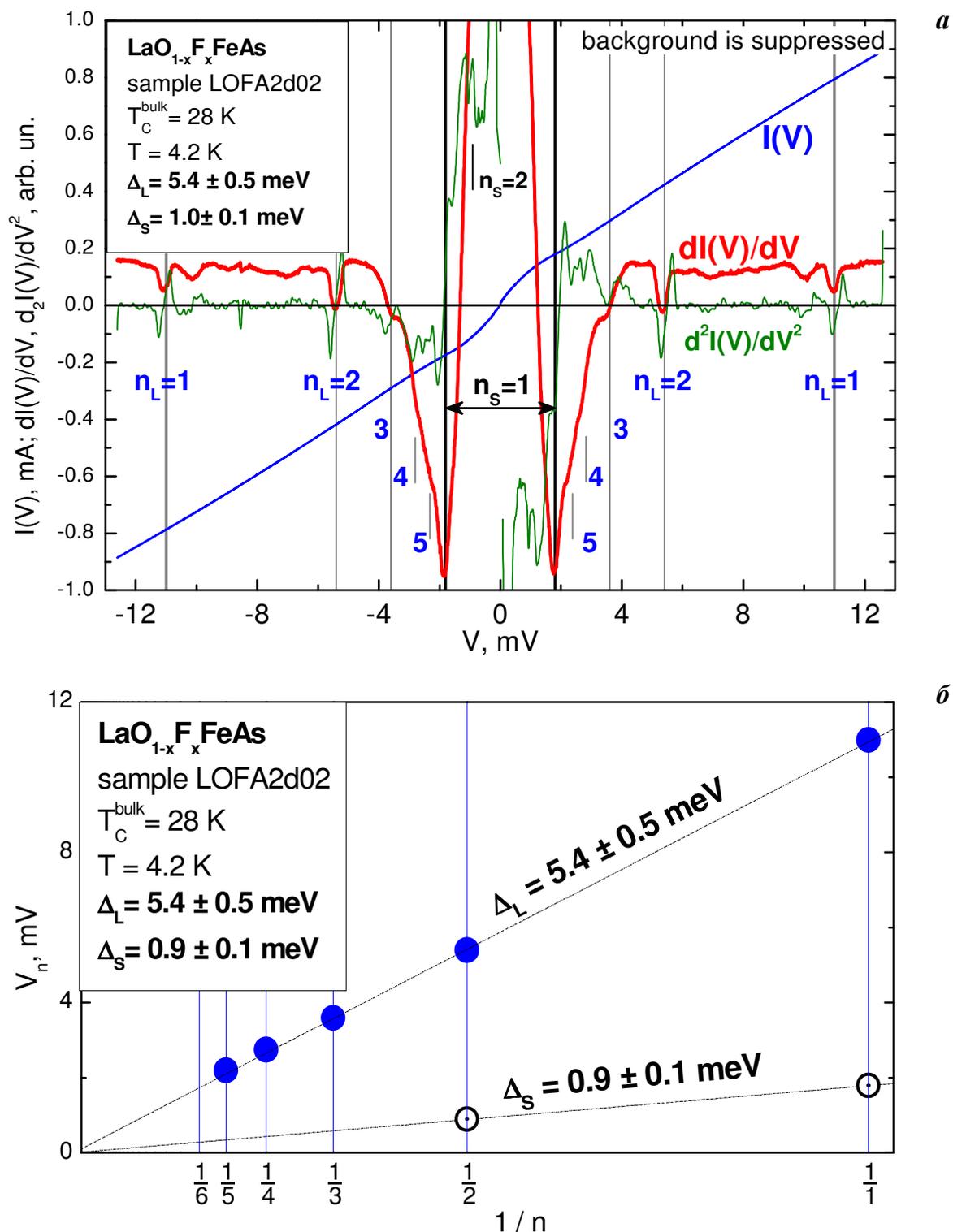


Рис. 3.10. (а) $I(V)$ -, $dI(V)/dV$ - (с подавленной линейной зависимостью) и $d^2I(V)/dV^2$ -характеристики SnS-контакта LOFA2_d02 в поликристалле $\text{LaO}(\text{F})\text{FeAs}$ с $T_C^{\text{bulk}} \approx 28 \text{ K}$. Андреевские рефлексии от большой щели $\Delta_L \approx 5.4 \text{ мэВ}$ обозначены серыми линиями и значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 0.9 \text{ мэВ}$ — черными линиями и значками n_S . (б) Зависимость положений этих минимумов V_n от $1/n$. Сплошные значки относятся к Δ_L , открытые — к Δ_S .

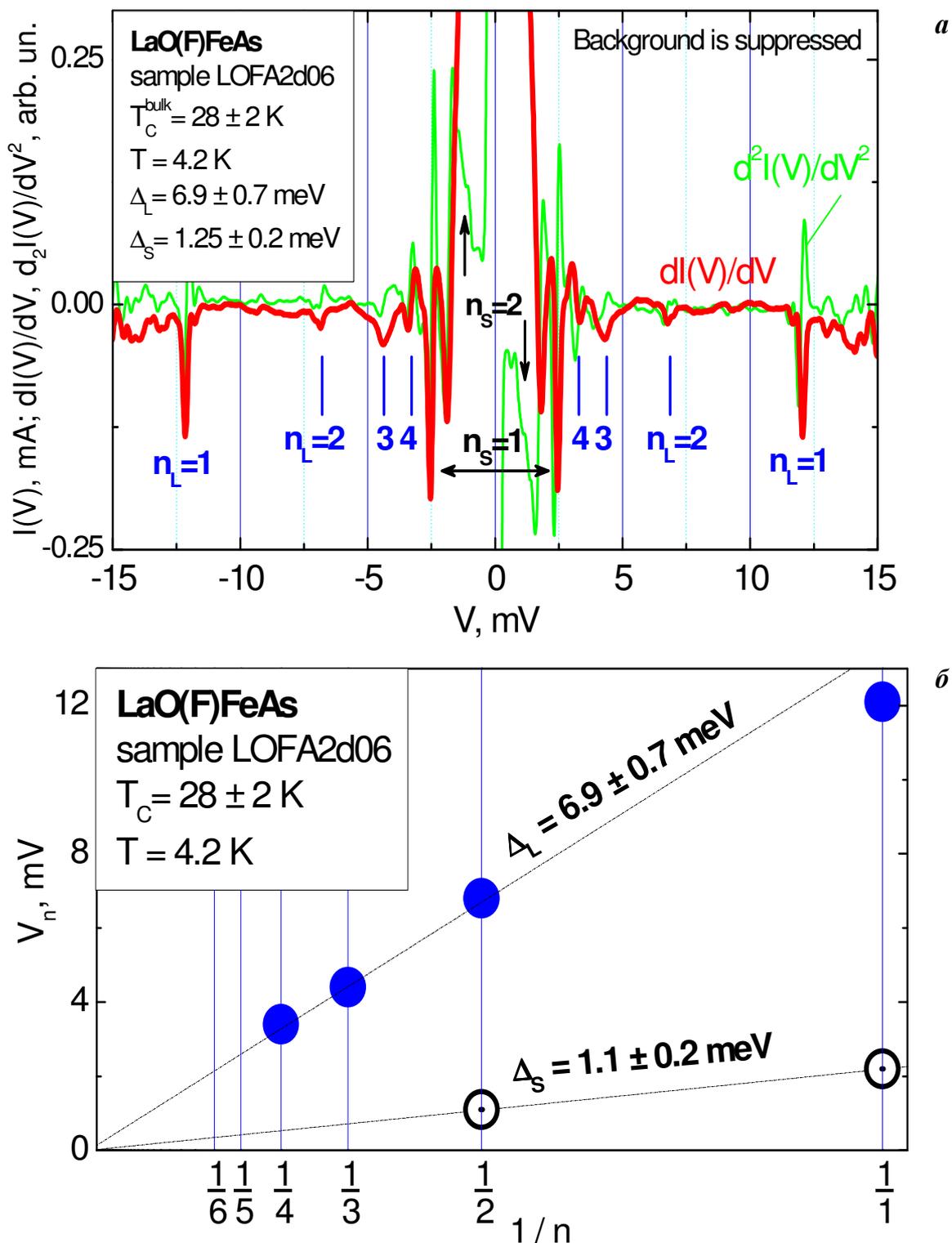


Рис. 3.11. (а) Динамическая проводимость $dI(V)/dV$ (с подавленной линейной зависимостью) и $d^2I(V)/dV^2$ -характеристика SnS-контакта LOFA2_d06 в поликристалле LaO(F)FeAs ($T_C^{\text{bulk}} = 28 \pm 2 \text{ K}$, $T = 4.2 \text{ K}$). Минимумы от большой щели $\Delta_L \approx 6.9 \text{ мэВ}$ обозначены как n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 1.1 \text{ мэВ}$ — стрелками и значками n_S (величина щели соответствует середине дублета $n_S=1$). **(б)** Зависимость положений этих минимумов V_n от $1/n$. Сплошные кружки относятся к Δ_L , открытые — к Δ_S .

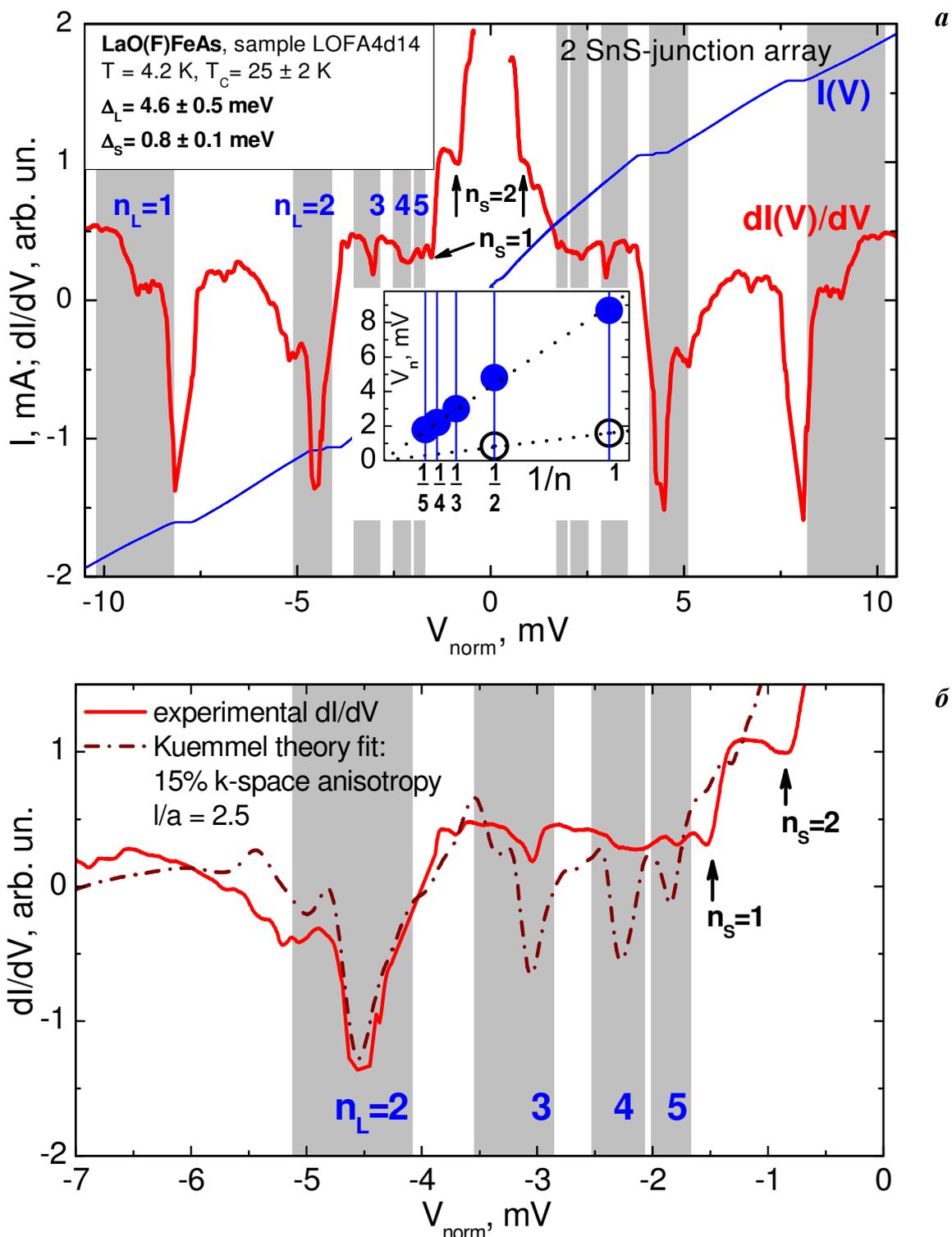


Рис. 3.12. (а) Нормированные на $N=2$ ВАХ и dI/dV 2-контактной стопки LOFA4_d14 ($T_C^{bulk} = 25 \pm 2$ K, $T = 4.2$ K). Серые области (их ширина определяет погрешность) и значки n_L отмечают СГС от большой щели $\Delta_L \approx 4.6$ мэВ, стрелки и значки n_S — от малой щели $\Delta_S \approx 0.8$ мэВ. **На вставке:** зависимость щелевых смещений V_n от $1/n$ для большой (сплошные кружки) и малой щели (открытые кружки). (б) Фрагмент экспериментальной dI/dV (сплошная линия) и ее фитинг в рамках модели Кюммеля и др. [185] (штрихпунктирная линия) для случая $l/a = 2.5$ и 15%-й анизотропии большой щели в k -пространстве.

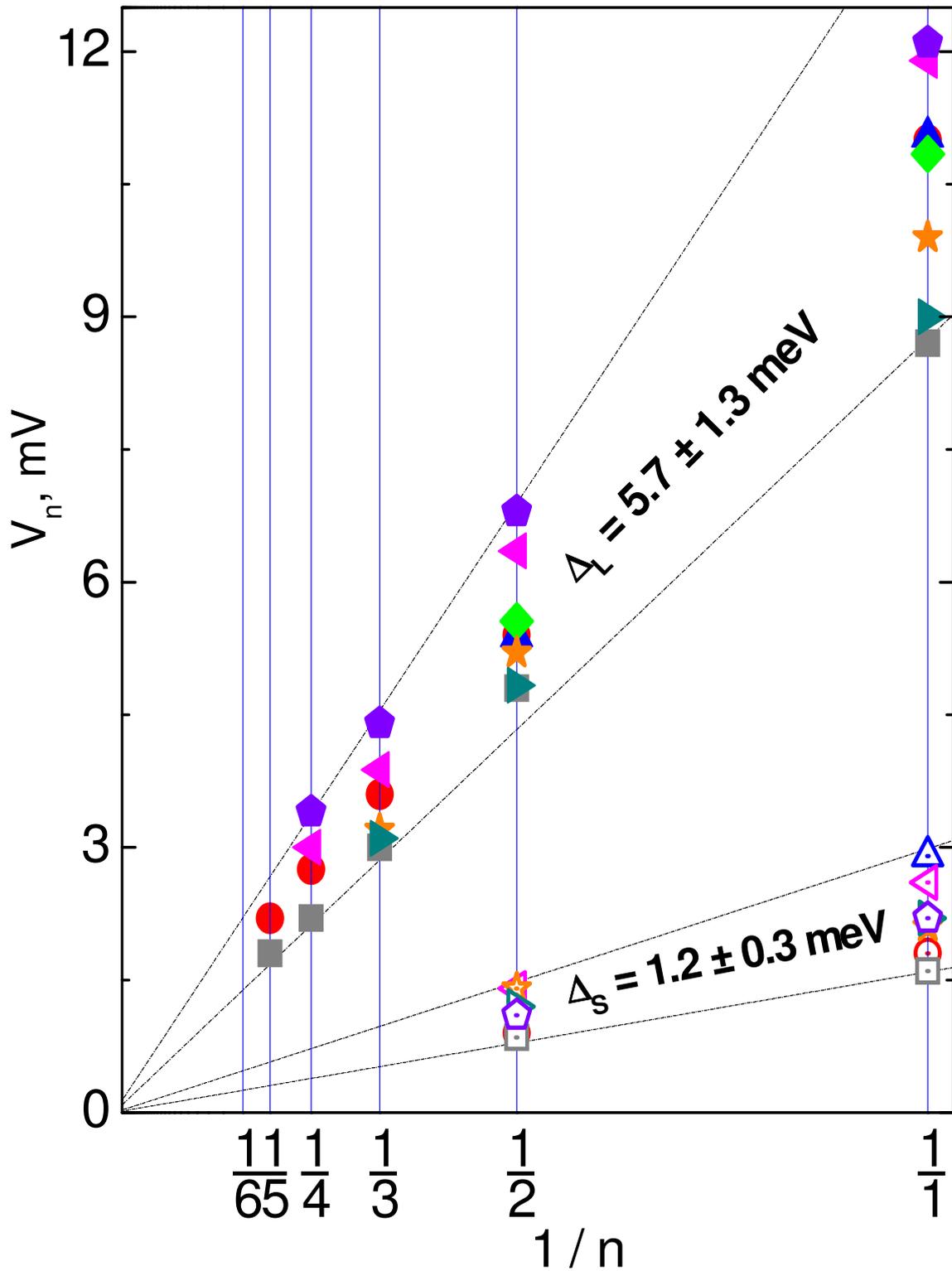


Рис. 3.13. Зависимость положений андреевских рефлексов для большой и малой щели $V_{nL,S}$ ($T_C^{\text{bulk}} = 23 \div 29 \text{ K}$) на спектрах проводимости SnS-контактов на базе $\text{LaO}(\text{F})\text{FeAs}$ от обратного номера, $1/n$. Сплошные кружки относятся к Δ_L , открытые — к Δ_S . Средние значения щелей при $T = 4.2 \text{ K}$: $\Delta_L = 5.7 \pm 1.3 \text{ мэВ}$, $\Delta_S = 1.2 \pm 0.3 \text{ мэВ}$.

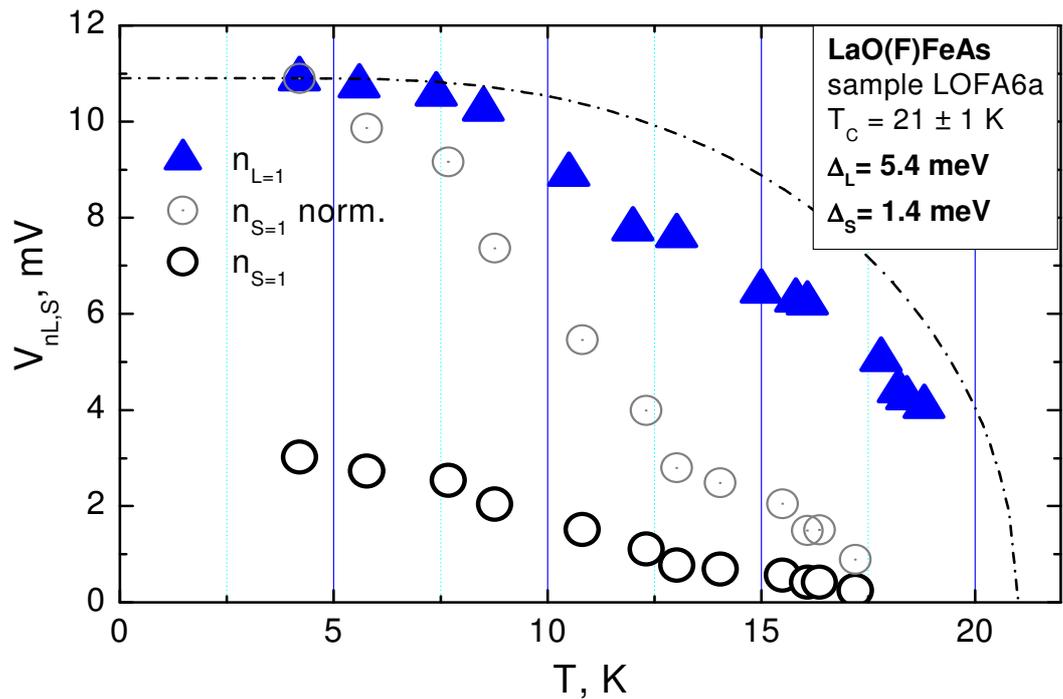
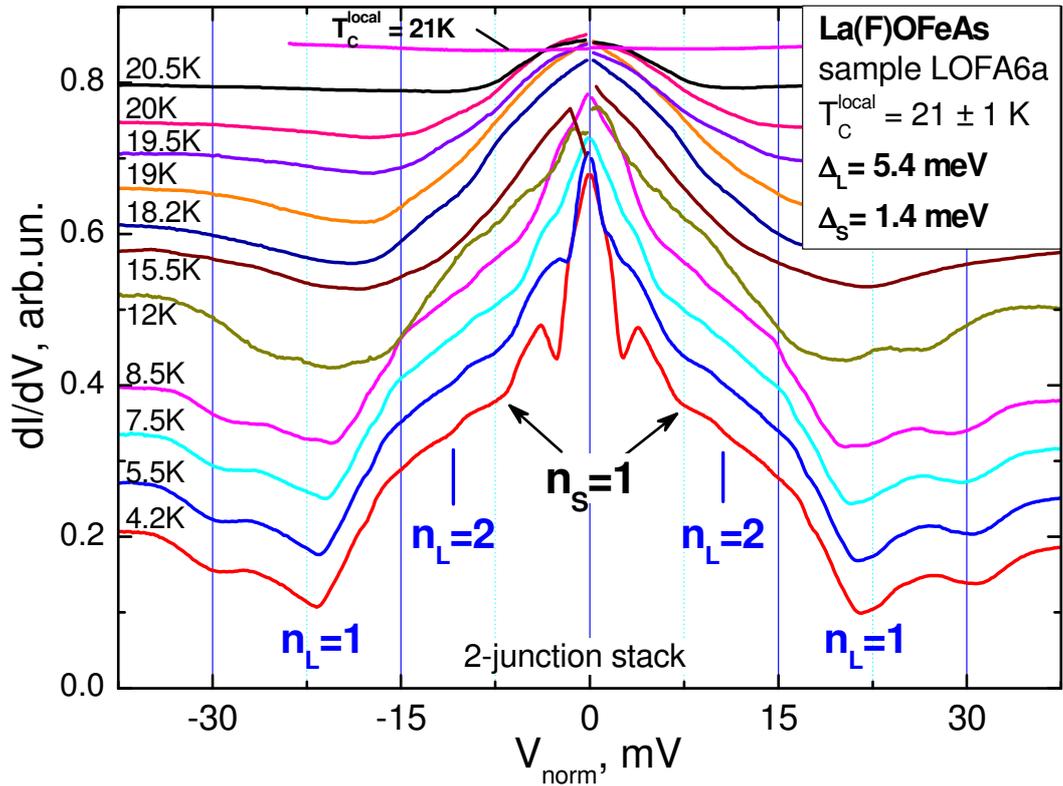


Рис. 3.14. (а) Нормированная dI/dV стопочного контакта LOFA6_a ($N = 2$) измеренная при $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C^{\text{local}} = 21 \text{ K}$. Спектры сдвинуты по вертикали для наглядности. Андреевские рефлекссы от большой щели $\Delta_L \approx 5.4 \text{ мэВ}$ отмечены значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 1.4 \text{ мэВ}$ — значками n_S ; положение пьедестала («фута») обозначено «foot». (б) Температурные зависимости положений первых особенностей от Δ_L , $V_{nL=1}$ (треугольники), и от Δ_S , $V_{nS=1}$ (черные кружки). Однощелевая БКШ-образная функция (штрихпунктирная линия) и нормированная зависимость $V_{nS=1}(T) \cdot V_{nL=1}(0) / V_{nS=1}(0)$ (светлые кружки; $n_S = 1$ норм.) приведены для сравнения.

§ 3.3. Определение сверхпроводящих щелей в оптимально допированных поликристаллических образцах $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$

На рис. 3.15 (а) показаны нормированная ВАХ (тонкая линия) и ее производная $dI(V)/dV$ (жирная линия) для стопочного контакта NZ2_f (с числом контактов в стопке $N = 3$) при $T = 4.2$ К. Полученные на Sm-1111 данные также характерны для баллистических SnS-контактов: об этом говорит ярко выраженный пьедестал (фут) при малых смещениях. На спектре динамической проводимости хорошо видны два достаточно резких минимума на смещениях $V_{nL} \approx \pm 23.2$ и ± 12.4 мВ. Минимумы схожи по форме и слегка асимметричны, причем $V_{nL=1} \approx 2 \cdot V_{nL=2}$, значит, можно предположить, что они относятся к одной и той же СГС от большой щели. Ее величина $\Delta_L \approx 12.4$ мэВ может быть определена из рис. 3.15(б), где построена зависимость положений андреевских особенностей от их обратного номера (сплошные кружки). На смещении $V_{nL=3} \approx \pm 8.5$ мВ, где ожидается появление третьих андреевских минимумов от Δ_L , также видны особенности, хотя и сильно размытые. СГС от малой щели начинается интенсивными минимумами при $V_{nS=1} \approx \pm 4.9$ мВ, за ними следуют особенности, расположенные на $V_{nS=2} \approx \pm 2.7$ мВ. Зависимость $V_{nS}(1/n)$ (рис. 3.15(б)) позволяет определить малую щель как $\Delta_S \approx 2.7$ мэВ. Дублетный характер особенностей, соответствующих $2\Delta_S$, может быть следствием анизотропии малой щели в k -пространстве. Однако, подобная тонкая структура андреевских рефлексов от Δ_S в наших исследованиях не воспроизводится. Вероятно, это связано с тем, что длина свободного пробега квазичастиц из зоны, в которой реализуется Δ_S , меньше, чем для Δ_L -зоны: согласно нашей статистике, минимумы СГС от малой щели в среднем имеют меньшую интенсивность и сильнее размыты. Также необходимо учесть тот факт, что СГС от малой щели находится на пьедестале, образованном избыточным транспортом по зоне с щелью Δ_L , что затрудняет интерпретацию формы Δ_S -минимумов.

Как упоминалось выше, одним из основных преимуществ использования техники “break-junction” на поли- и монокристаллических образцах слоистых веществ является относительно легкая механическая перестройка контакта. Прецизионная механическая регулировка контакта вызывает как скольжение криогенных

сколов в пределах одной террасы (рис. 3.16 — 2-й и 3-й сверху спектры; 3.17(a)), так и перескок точки контакта на соседние ступеньки (см. рис. 3.16). В процессе такой перестройки возможно образование ScS-контактов на соседних террасах, которые могут реализовываться в виде стопок с варьирующейся площадью и различным (обычно близким) числом контактов. Объемные сверхпроводящие параметры материала — величины щелей и T_C — в случае образцов высокой степени однородности в пределах таких масштабов (десятки – сотни нанометров) меняются слабо. Поэтому, сравнивая между собой спектры разных стопочных контактов, полученных последовательной механической перестройкой, можно также определить $\Delta_{L,S}$. Если количество контактов в стопке меняется на δN , то n -ные минимумы СГС на спектрах будут смещены относительно друг друга на $\delta N \cdot 2\Delta_L / e\pi$. На рис. 3.16 показаны $dI(V)/dV$ -характеристики стопочных контактов (три нижние кривые, с $N = 6, 7$), полученных последовательно на образце NZ3. Андреевские рефлексии от большой щели, отмеченные значками n_L , находятся в пределах вертикальных областей, соответствующих 10%-ному диапазону разброса значений; положение особенностей от малой щели также не выходит за рамки 10%-й погрешности (штрихпунктирные линии). Из-за небольшого разброса положений первых Δ_L -минимумов [185] здесь удобнее проводить нормировку по смещениям вторых андреевских рефлексив от большой щели. В данном случае, при перестройке точки контакта количество образующих стопку слоев изменилось на 1, т.е. реальные смещения минимумов $n_L = 2$ для контакта #d9 отличаются от других на Δ_L/e . Так были оценены величины щелей $\Delta_L \approx 11.4$ мэВ, $\Delta_S \approx 2.5$ мэВ и N . Действительно, после нормировки на соответствующее число контактов в стопке мы добились совпадения положений минимумов как одной, так и другой СГС. Данные воспроизводятся и для другого образца: характеристика контакта #d15 ($N = 5$, верхняя кривая), полученного на образце NZ1, приведена на рис. 3.16 для сравнения. Подобная воспроизводимость вида спектра при нормировке на целое N возможна только при реализации эффекта внутренних многократных андреевских отражений, который наблюдается нами и на оптимально допированном Sm(Th)OFeAs.

Мы воспроизводимо наблюдаем две независимые СГС на спектрах динамической проводимости SnS-контактов в Sm-1111. На рис. 3.17(a) показаны нор-

мированные ВАХ и их производные для двух контактов, #e, #f ($N = 6$), полученных на образце NZ3. Несмотря на различную площадь и сопротивление этих контактов, положение минимумов СГС как для большой (значки n_L), так и для малой щели (значки n_S) остается неизменным. Таким образом, здесь, как и на спектрах других SnS-контактов, наблюдаемые особенности не могут быть вызваны влиянием размерных эффектов. Следует также обратить внимание на воспроизводящуюся тонкую структуру первых андреевских рефлексов от большой щели: на всех спектрах на рис. 3.16 и 3.17 присутствуют дополнительные особенности при $V \approx \pm 16$ мВ, обозначенные как $2\Delta_L^*$. Рассмотрим их подробнее. Для объяснения природы этих особенностей мы приводим на рис. 3.17(б) фрагмент спектра NZ3_e (жирная линия) с вычтенной монотонной зависимостью, содержащий минимум $n_L = 1$, и соответствующие ему теоретические кривые (аппроксимация на основе модели Деверо и Фулде [202]): для случая 25%-й анизотропии Δ_L в k -пространстве (тонкая сплошная линия; схематически угловое распределение щели приведено на вставке) и для случая двух независимых больших щелей с близкими значениями, образующих дублет (штриховая линия). Оба варианта аппроксимации неплохо описывают тонкую структуру, наблюдаемую экспериментально. Так что надежно различить эти два случая, по всей видимости, можно только на спектрах более качественных контактов, с резкими щелевыми особенностями.

График зависимости положений минимумов СГС от их обратного номера для спектров, представленных на рис. 3.15–3.17, построен на рис. 3.18. Экспериментальные точки, соответствующие СГС большой щели (сплошные значки) и малой щели (открытые значки), группируются в две прямые с разным наклоном, что подтверждает наличие двух параметров порядка для соответствующих сверхпроводящих конденсатов в Sm-1111 и воспроизводимость полученных значений. Согласно нашим данным, для оптимально допированного Sm-1111 с $T_C^{\text{bulk}} = 50 \div 52$ К большая щель в среднем составляет $\Delta_L = 11.7 \pm 1.2$ мэВ, малая — $\Delta_S = 2.5 \pm 0.5$ мэВ. Характеристическое отношение для большой щели $2\Delta_L/kT_C^{\text{bulk}} \approx 5.3$ заметно превышает предел слабой связи 3.52.

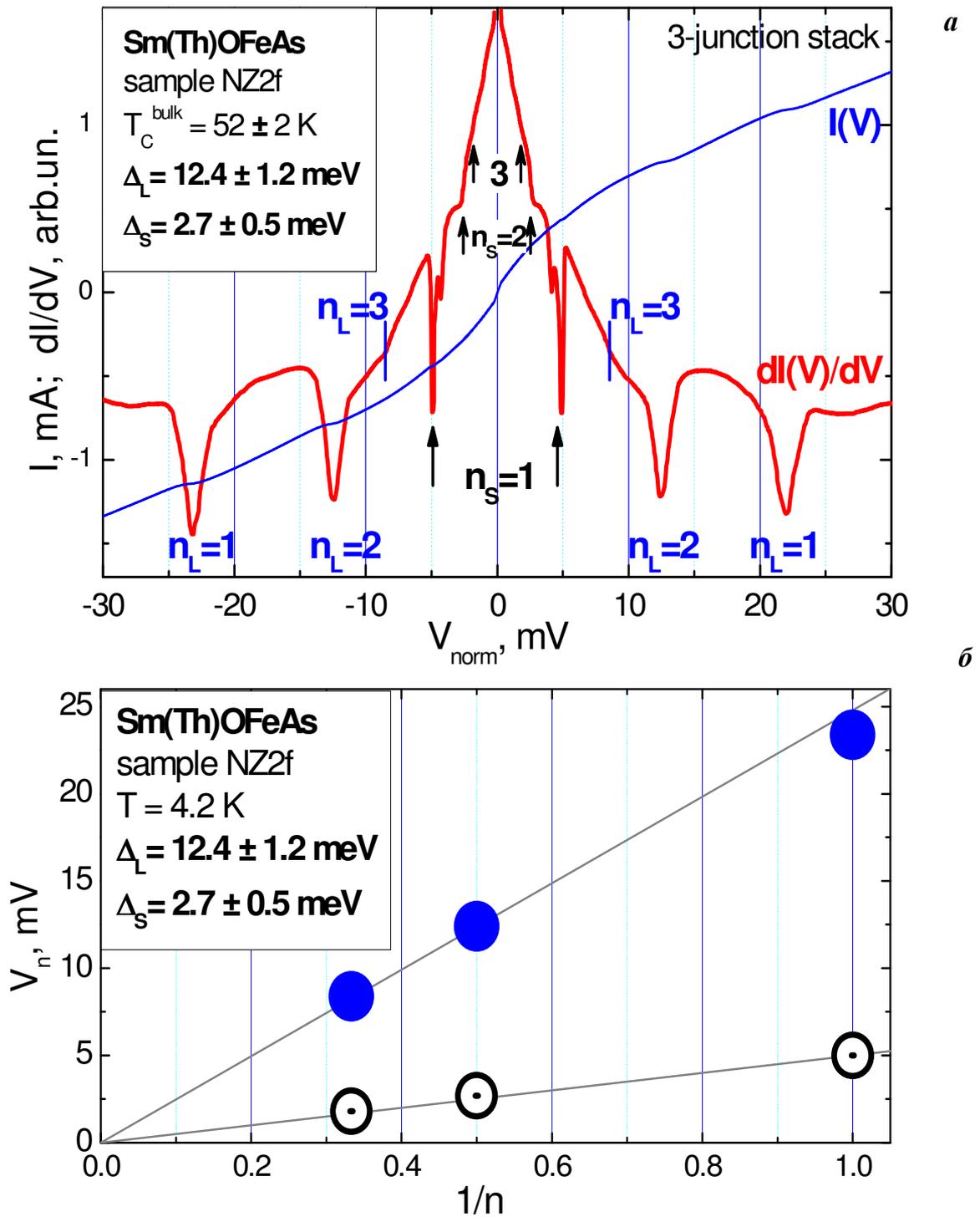


Рис. 3.15. (а) Нормированные $I(V)$ - и $dI(V)/dV$ -характеристики стопочного контакта NZ2_f ($N = 3$) в оптимально допированном поликристалле $\text{Sm}(\text{Th})\text{OFeAs}$ с $T_C^{\text{bulk}} \approx 52$ К. $T = 4.2$ К. Андреевские минимумы от большой щели $\Delta_L \approx 12.4$ мэВ отмечены значками n_L и линиями, от малой щели $\Delta_S \approx 2.7$ мэВ — стрелками и значками n_S . (б) Зависимость положений минимумов $V_{nL,S}$ от их обратного номера, $1/n$. Сплошные значки относятся к Δ_L , открытые — к Δ_S .

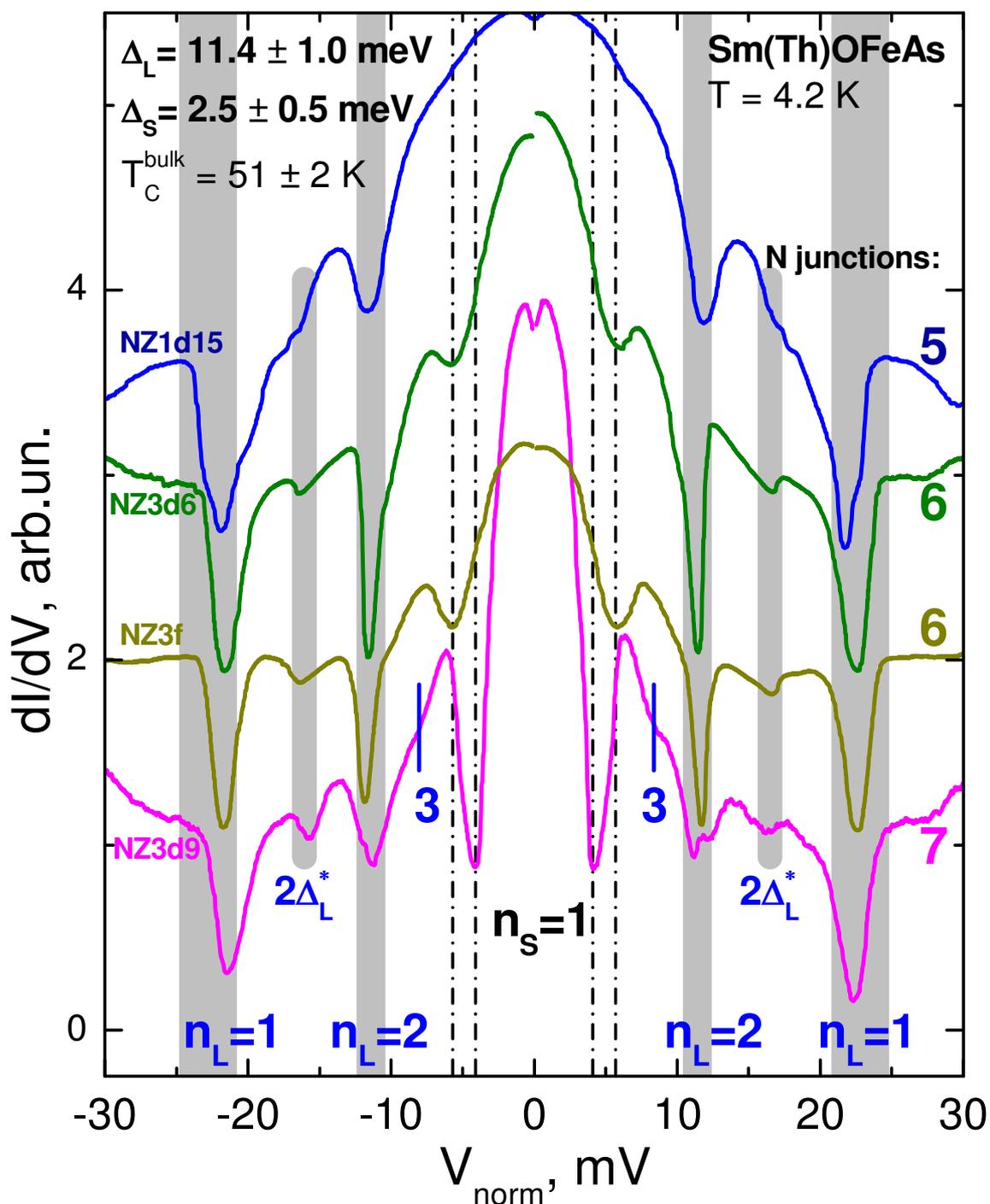


Рис. 3.16. Нормированные спектры стопочных контактов с $N = 5, 6, 7$, полученных на оптимально допированных образцах NZ1 и NZ3 с помощью последовательной перестройки. Минимумы от большой щели $\Delta_L = 11.4 \pm 1.0 \text{ мэВ}$ отмечены вертикальными полосами (их ширина покрывает диапазон значений) и значками n_L , от малой щели $\Delta_S = 2.5 \pm 0.5 \text{ мэВ}$ — штрихпунктирными линиями (покрывают диапазон значений) и значками n_S . Дополнительные особенности — тонкая структура первых минимумов для большой щели (вызванная ее анизотропией) — обозначены как $2\Delta_L^*$.

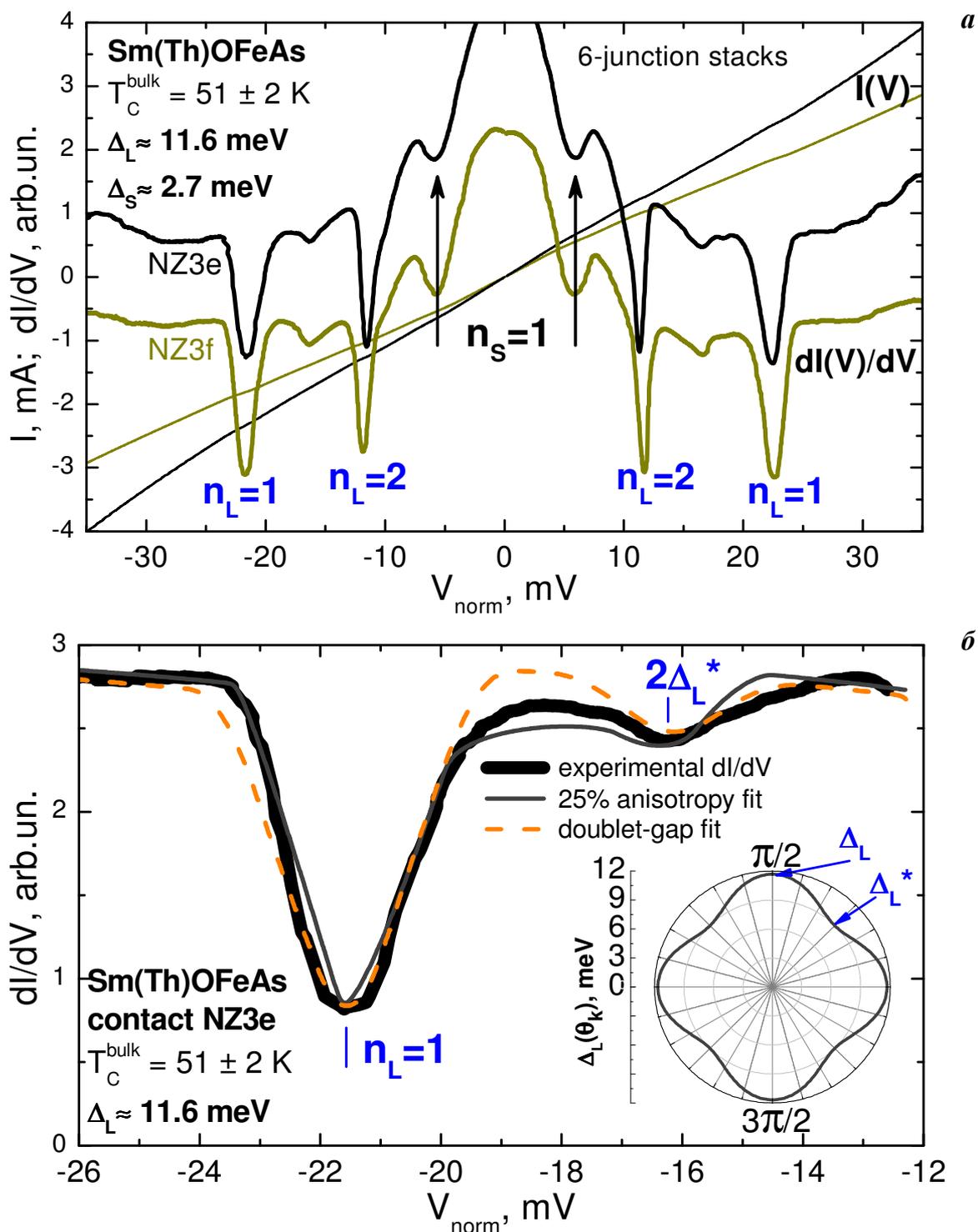


Рис. 3.17. (а) Нормированные $I(V)$ и $dI(V)/dV$ 6-контактных стопок NZ3_e,f. Минимумы от большой щели $\Delta_L \approx 11.6$ мэВ отмечены значками n_L , от малой щели $\Delta_S \approx 2.7$ мэВ — стрелками и значками n_S , дополнительные особенности, вызванные анизотропией большой щели — как $2\Delta_L^*$. (б) Фрагмент экспериментального спектра NZ3_e (жирная линия), содержащий первый андреевский рефлекс от Δ_L . Фитинг на основе модели Деверо и Фулде [202] для случаев 25%-й анизотропии Δ_L в k -пространстве (угловое распределение схематически показано на вставке) и двух независимых больших щелей с близкими значениями (дублет) приведены тонкой сплошной и штриховой линиями, соответственно.

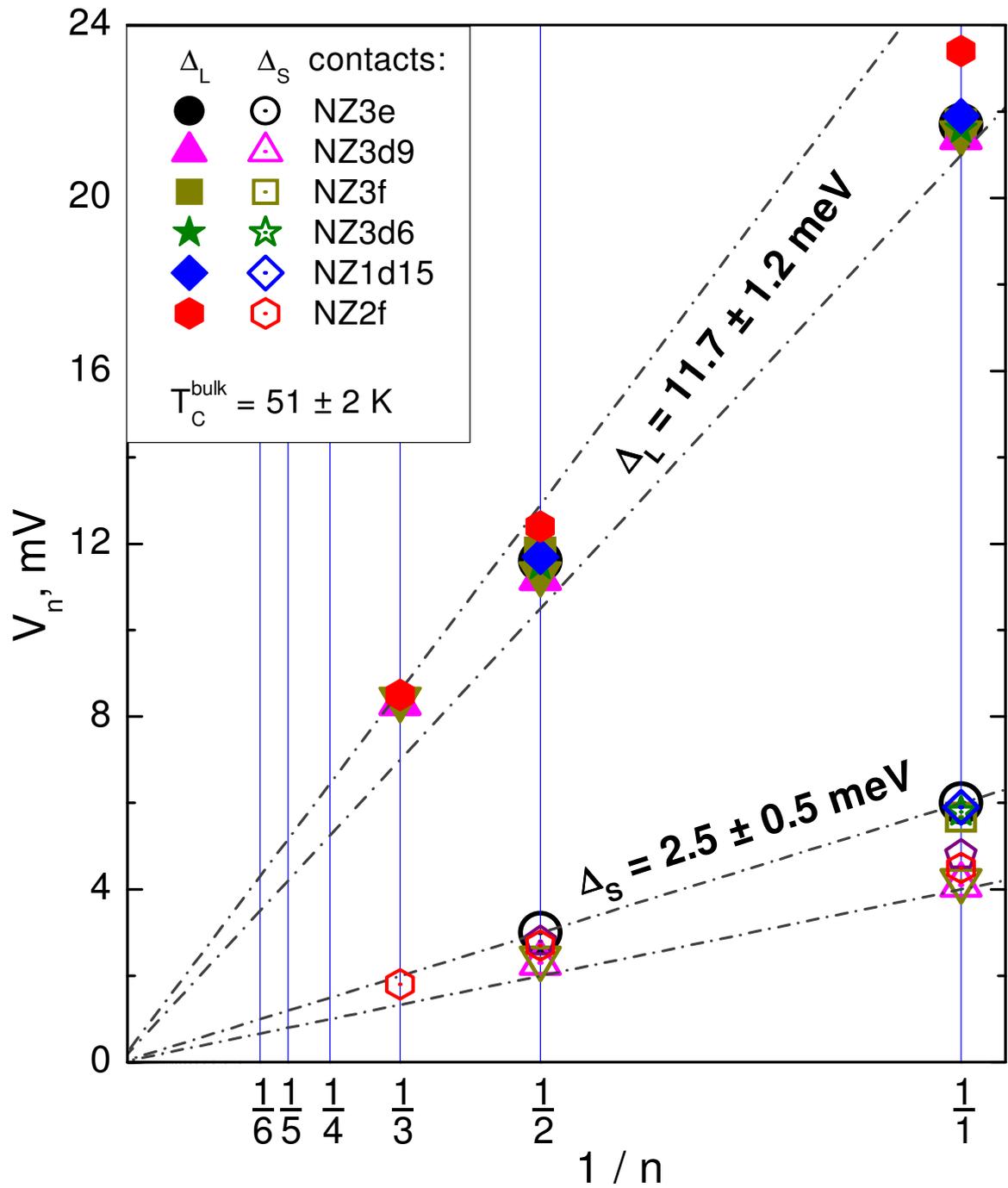


Рис. 3.18. Зависимость $V_n(1/n)$ для спектров с рис. 3.15–3.17. Средние значения щелей: $\Delta_L = 11.7 \pm 1.2 \text{ мэВ}$, $\Delta_S = 2.5 \pm 0.5 \text{ мэВ}$. Объемные критические температуры: $T_C^{\text{bulk}} = 51 \pm 2 \text{ К}$.

§ 3.4. Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ с $T_C \leq 45$ К. Влияние температуры на форму спектров андреевских контактов

На рисунке 3.19 собраны спектры SnS-андреевских контактов, которые были получены нами на криогенных сколах поликристалла $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ (образец NZ5) с номинальной концентрацией тория $x = 0.3$ и объемной критической температурой $T_C^{\text{bulk}} \approx 45$ К. Верхняя характеристика соответствует динамической проводимости одиночного SnS-контакта NZ5_d1, полученного при $T = 4.2$ К. При малых смещениях в области пьедестала проводимость резко повышается, что характерно для классического SnS-контакта высокой прозрачности. Хорошо видны две серии андреевских особенностей: от большой щели на смещениях $V_{nL=1} \approx \pm 21.3$ мВ и $V_{nL=2} \approx \pm 11.7$ мВ и от малой щели при $V_{nS=1} \approx \pm 6$ мВ и $V_{nS=2} \approx \pm 3.2$ мВ. Положения этих особенностей определяют величины двух сверхпроводящих щелей $\Delta_L \approx 11.1$ мэВ и $\Delta_S \approx 3.1$ мэВ. Если предположить, что этот спектр соответствует стопке из N контактов (где $N \geq 2$), то величина характеристического отношения для Δ_L будет составлять $2\Delta_L/k_B T_C^{\text{bulk}} \approx 5.9/N \leq 3$, что, по очевидным соображениям, невозможно для ведущей зоны, т.к. не превышает 3.52. На рис. 3.19 также приведены нормированные спектры стопочных контактов, полученных последовательно на том же образце: #d2 ($N = 2$), #d3 ($N = 4$), #d4 ($N = 6$), #d6 ($N = 5$) и #d8 ($N = 7$). Действительно, при масштабировании оси смещений этих спектров на 2, 4, 6, 5 и 7, соответственно, андреевские рефлексии как для большой щели (их положение отмечено светло-серыми областями и ярлыками n_L), так и для малой щели (диапазон значений которой показывают темно-серые области, а особенности отмечены стрелками и ярлыками n_S) оказываются на одних и тех же смещениях. Смещение полученных нами на SnS-спектрах щелевых особенностей кратно $2\Delta_i$ в *целое* число раз, что было бы невозможно для контактов типа зерно-зерно.

Таким образом, в системе $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ нами также стабильно наблюдаются эффекты многократных андреевских и внутренних многократных андреев-

ских отражений, которые проявляются на спектрах контактов в виде двух независимых СГС. Величины щелей, определенные двумя методами, хорошо согласуются друг с другом, указывая на высокое качество криогенных сколов. Принимая во внимание то, что положение особенностей, вызванных паразитным влиянием поверхности, не будет зависеть от N , можно сделать однозначный вывод об объемной природе большой и малой сверхпроводящих щелей, наблюдаемых на наших спектрах.

Для определения средних величин щелей на рис. 3.20 мы построили зависимости $V_n(1/n)$. Сплошные значки относятся к $\Delta_L = 10.8 \pm 1.1$ мэВ, открытые — к $\Delta_S = 2.9 \pm 0.4$ мэВ. Относительно большой разброс значений малой щели для этих контактов может быть следствием анизотропии, а также расположения андреевских минимумов от Δ_S в области значительного подъема проводимости (пьедестале) от зон с большой щелью. Характеристические отношения можно оценить как $2\Delta_L/k_B T_C^{\text{bulk}} \approx 5.6$ и $2\Delta_S/k_B T_C^{\text{bulk}} \approx 1.5$.

Стоит также обратить внимание на тонкую структуру минимумов от Δ_L : на спектрах контактов #d1, #d3, #d4, #d6 и #d8 достаточно четко виден дублетный характер первого рефлекса (см. рис. 3.19). Это может указывать на анизотропию щели Δ_L , от 10 % до 30 % (положение минимумов дублета определяет максимальное и минимальное значение параметра порядка). Также отклонение от «чистой» s -волновой симметрии следует из относительно большой ширины рефлексов.

Нормированные спектры контактов с низкими критическими температурами ($T_C^{\text{bulk}} \approx 40$ К), созданных при 4.2 К в образцах NZ7 и NZ9 номинального состава $\text{Sm}_{0.85}\text{Th}_{0.15}\text{OFeAs}$, приведены на рис. 3.21: NZ9_d8 ($N = 6$), NZ7_d17 ($N = 6$), NZ7_c ($N = 6$), NZ7_d ($N = 6$) и NZ9_d14 ($N = 8$). ВАХ контакта NZ7_c с избыточным током показана для сравнения. Как и на рис. 3.19, после нормировки этих спектров на соответствующие целые N положения минимумов СГС для каждой из щелей совпадают с хорошей точностью. Наиболее интенсивные минимумы на $V_{nL=1} \approx \pm 16.6$ мВ и $V_{nS=1} \approx \pm 3.4$ мВ определяют удвоенные величины щелей, $2\Delta_L$ и $2\Delta_S$. Андреевские особенности более высоких порядков ($n_{L,S} = 2$), расположенные на $V_{nL=2} \approx \pm 8.3$ мВ и $V_{nS=1} \approx \pm 1.7$ мВ, присутствуют и довольно четко видны на спектрах наиболее качественных контактов, имеющих, по всей видимости, минимальный диаметр. Хорошо воспроизводится тонкая структура основных минимумов от большой щели: штри-

ховой линией на рис. 3.21 показана дополнительная особенность $V^* \approx \pm 12.5$ мВ, которая отражает объемные свойства материала. Ее можно интерпретировать как проявление $\sim 25\%$ -й анизотропии Δ_L в k -пространстве: максимальная амплитуда ведущей щели $\Delta_L^{\max} = eV_{nL=1}/2 \approx 8.3$ мэВ, минимальная — $\Delta_L^{\min} = eV^*/2 \approx 6.3$ мэВ. Зависимость $V_n(1/n)$ для спектров с рис. 3.21 приведена на рис. 3.22. Положения наблюдаемых андреевских рефлексов прямо пропорциональны $1/n$, средние значения щелей составляют $\Delta_L = 8.3 \pm 0.7$ мэВ и $\Delta_S = 1.7 \pm 0.2$ мэВ.

Для получения температурных зависимостей большой и малой щели в почти оптимально допированном Sm-1111, мы записали спектры динамической проводимости контактов NZ5_c (рис.3.23(a)) и NZ7_c (рис. 3.24(a)) в интервале температур $4.2 \text{ К} \leq T \leq T_C^{\text{local}}$. На спектрах при $T = 4.2$ К значками n_L отмечено положение андреевских минимумов от большой щели, стрелками и значками n_S — от малой щели. Хорошо видно, как с увеличением температуры минимумы сдвигаются в сторону нуля, становясь менее интенсивными, и, в конечном счете, характеристика линеаризуется, что позволяет определить локальные критические температуры. Для этих контактов $T_C^{\text{local}} \approx 45$ К (NZ5_c) и $T_C^{\text{local}} \approx 37$ К (NZ7_c), соответственно, а характеристические отношения для каждой из щелей остаются примерно постоянными: $2\Delta_L/k_B T_C^{\text{local}} \approx 5.2$ и $2\Delta_S/k_B T_C^{\text{local}} \approx 1.1$. $dI(V)/dV$ -характеристика контакта NZ7_c, измеренная при 4.2 К после термоциклирования (рис. 3.24(a), пунктир), отлично воспроизводит первоначальный спектр, демонстрируя механическую стабильность этого контакта на микротрещине; подобные проверки проводятся нами каждый раз.

Температурные зависимости положений щелевых особенностей, а также нормированные зависимости $V_{nS=1}(T) \cdot V_{nL=1}(0)/V_{nS=1}(0)$ построены на рис. 3.23(б) и 3.24(б). Глядя на нормированные зависимости $\Delta_S(T)$ (светлые кружки), не остается сомнений в том, что температурное поведение особенностей, отмеченных нами как $n_L = 1$ и $n_S = 1$, различно. Таким образом, зависимости, представленные треугольниками и кружками, отражают поведение двух независимых параметров порядка с изменением температуры. Они схожи с зависимостями $\Delta_i(T)$ для других соединений семейства 1111 и отклоняются от однозонных БКШ-подобных зависимостей, однозначно демонстрируя многощелевую природу сверхпроводящего состояния этих соединений.

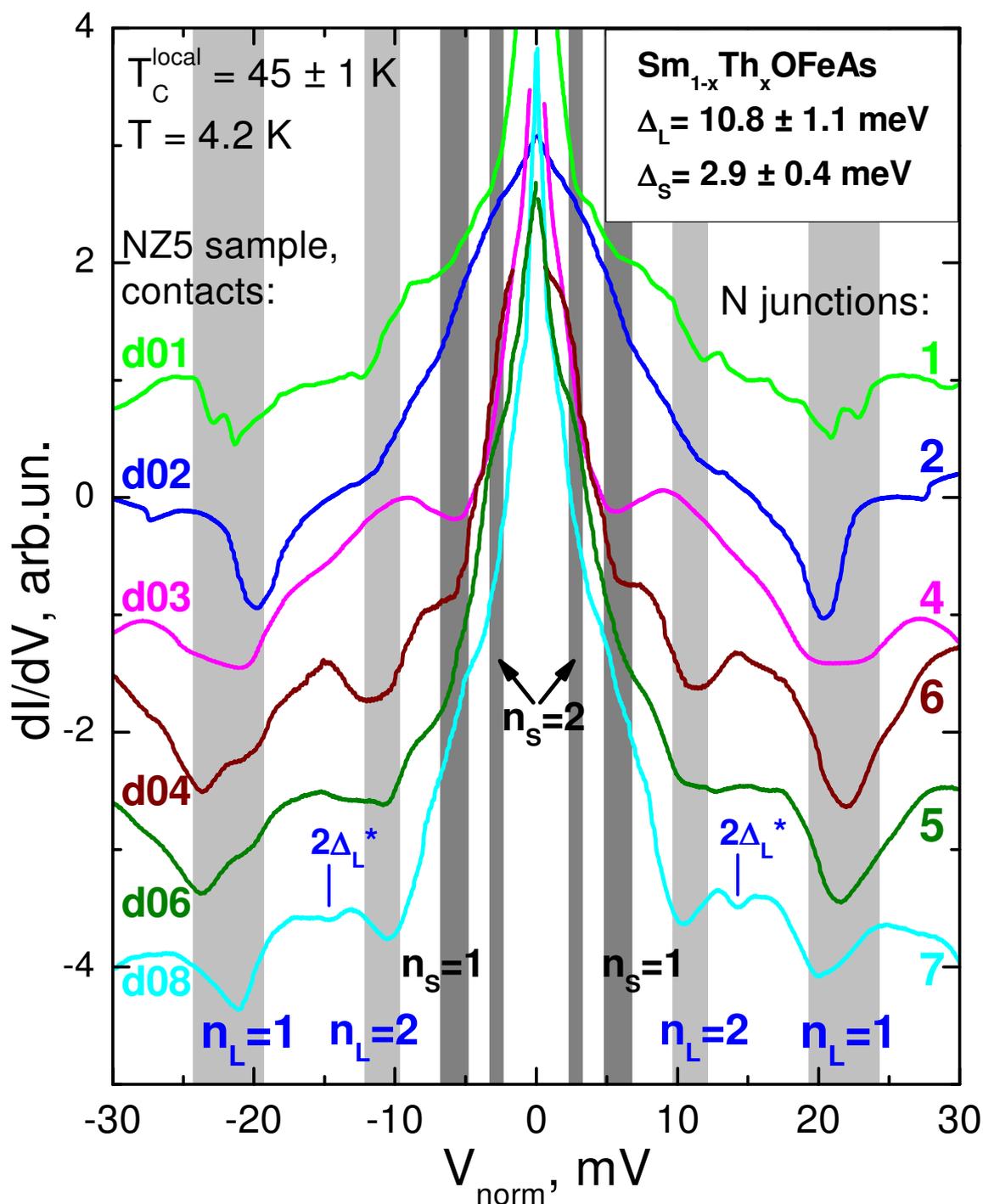


Рис. 3.19. Динамическая проводимость стопочных контактов #d2 (число контактов в стопке $N = 2$), #d3 ($N = 4$), #d4 ($N = 6$), #d6 ($N = 5$) и #d8 ($N = 7$), нормированная на спектр одиночного контакта #d1. $T_C^{\text{local}} \approx 45$ К. Все контакты получены на образце NZ5, с помощью последовательной механической перестройки точки контакта при $T = 4.2$ К. Положение андреевских минимумов от большой щели $\Delta_L = 10.8 \pm 1.1$ мэВ отмечено светло-серыми областями (их ширина соответствует 10%-й погрешности) и значками n_L ; от малой щели $\Delta_S = 2.9 \pm 0.4$ мэВ — темно-серыми областями (покрывают диапазон ~ 15 %-й погрешности), стрелками и значками n_S , дополнительных особенностей, вызванных анизотропией большой щели, — $2\Delta_L^*$.

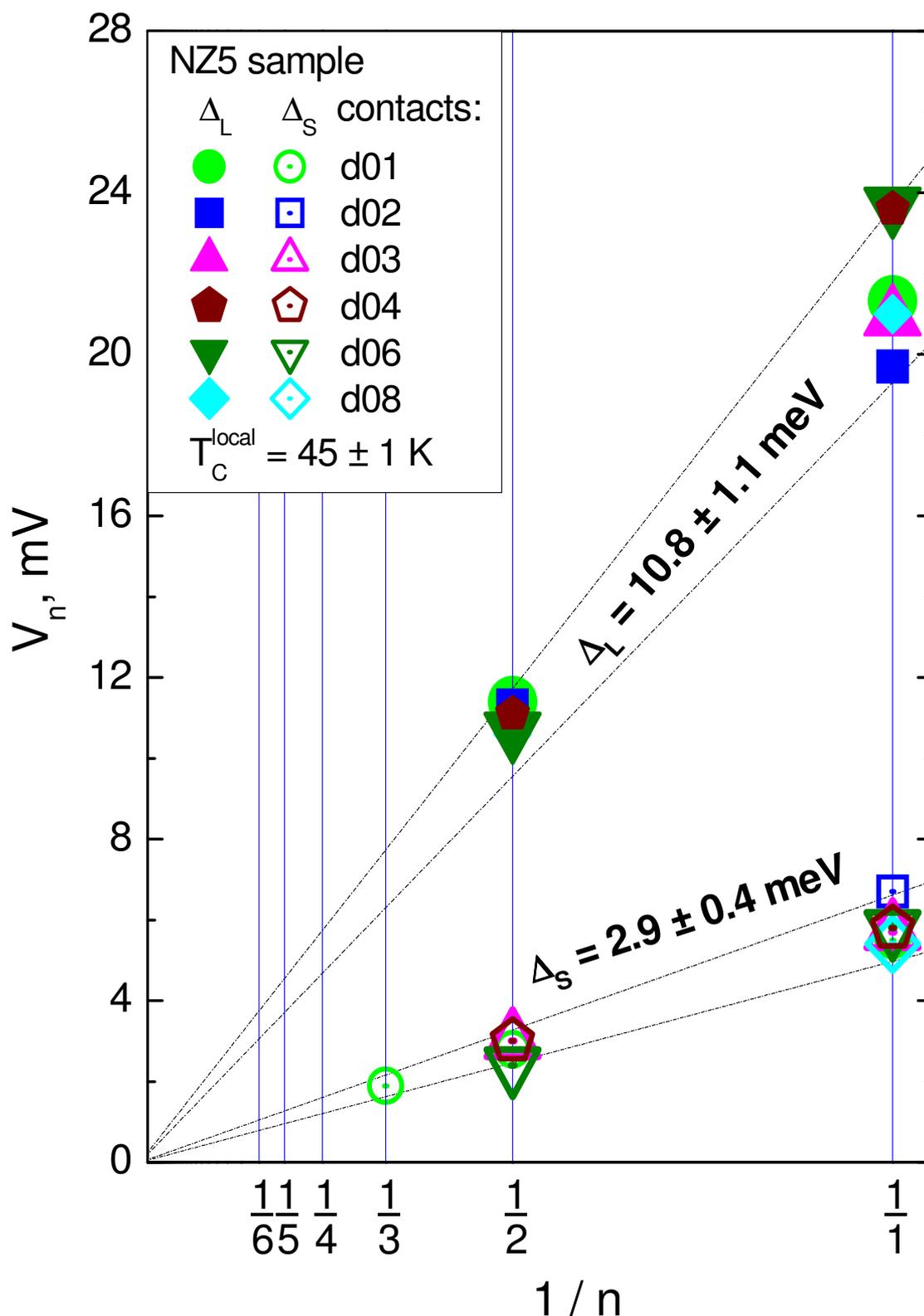


Рис. 3.20. Зависимость положений андреевских рефлексов V_n для большой и малой щели от их обратного номера, $1/n$, для спектров контактов с $T_C^{\text{local}} \approx 45 \text{ K}$, приведенных на рис. 3.19. Сплошные значки соответствуют большой щели, открытые — малой. Средние амплитуды щелей составляют $\Delta_L = 10.8 \pm 1.1 \text{ мэВ}$, $\Delta_S = 2.9 \pm 0.4 \text{ мэВ}$.

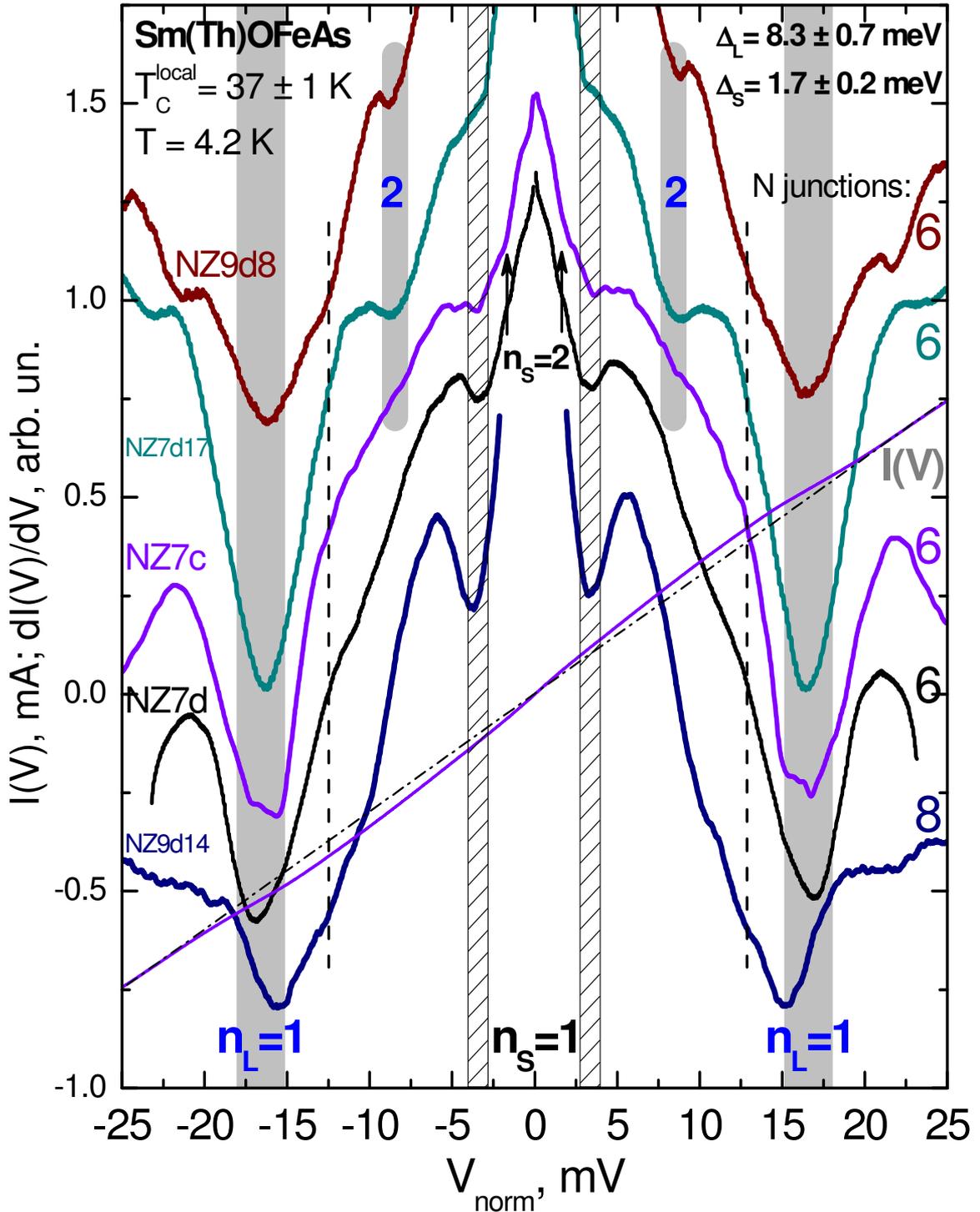


Рис. 3.21. Нормированная динамическая проводимость стопочных контактов NZ9_d8 ($N = 6$), NZ7_d17 ($N = 6$), NZ7_c ($N = 6$; ВАХ приведена тонкой линией, штрихпунктиром обозначена омическая зависимость), NZ7_d ($N = 6$) и NZ9_d14 ($N = 8$). $T_C^{local} \approx 37$ K, $T = 4.2$ K. Положение андреевских рефлексов от большой щели $\Delta_L = 8.3 \pm 0.7$ мэВ отмечено серыми областями (их ширина соответствует 10%-й погрешности) и значками n_L ; от малой щели $\Delta_S = 1.7 \pm 0.2$ мэВ — вертикальными линиями (обозначают диапазон 10%-й погрешности), стрелками и значками n_S . Штриховыми линиями отмечено положение особенности, отражающей степень анизотропии параметра порядка Δ_L .

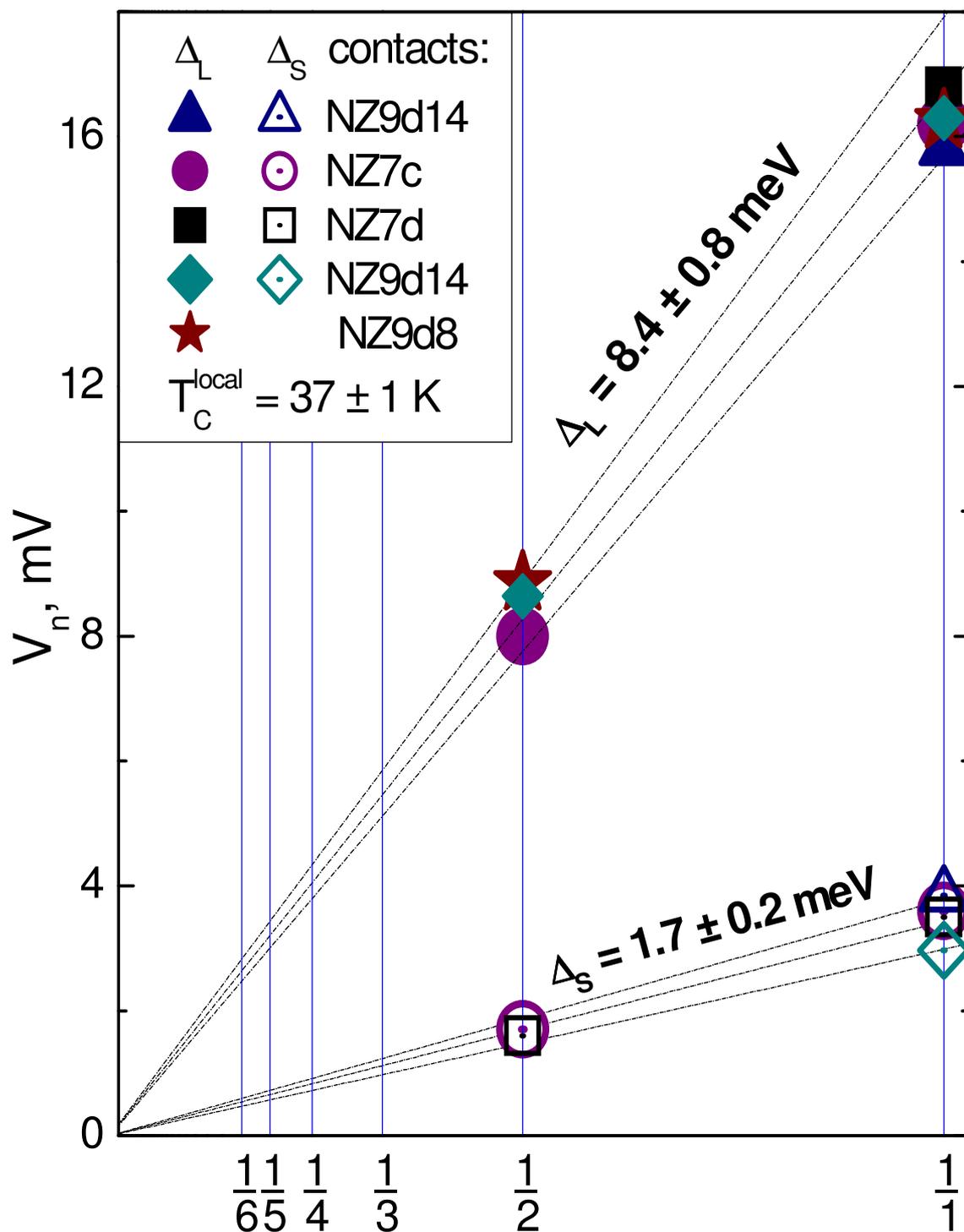


Рис. 3.22. Зависимость положений андреевских рефлексов V_n для большой и малой щели от их обратного номера, $1/n$, для спектров контактов с $T_C^{local} \approx 37$ K, приведенных на рис. 3.21. Сплошные значки соответствуют большой щели, открытые – малой. Величина большой щели в среднем составляет $\Delta_L = 8.3 \pm 0.7$ мэВ, малой щели — $\Delta_L = 1.7 \pm 0.2$ мэВ

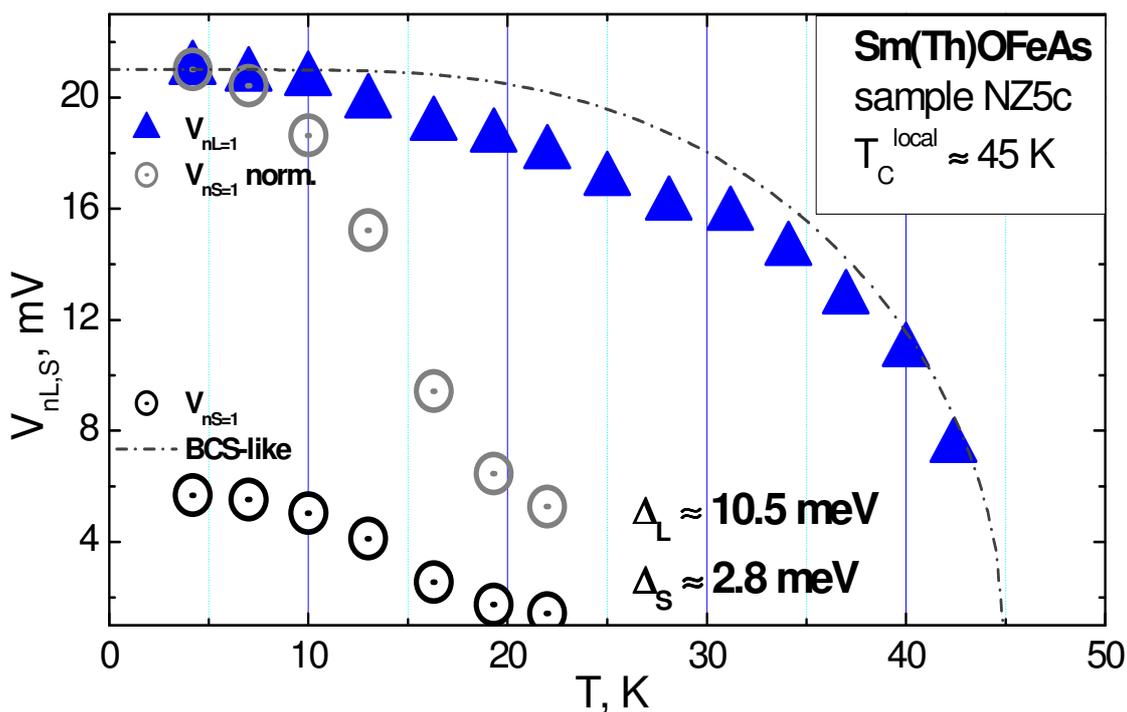
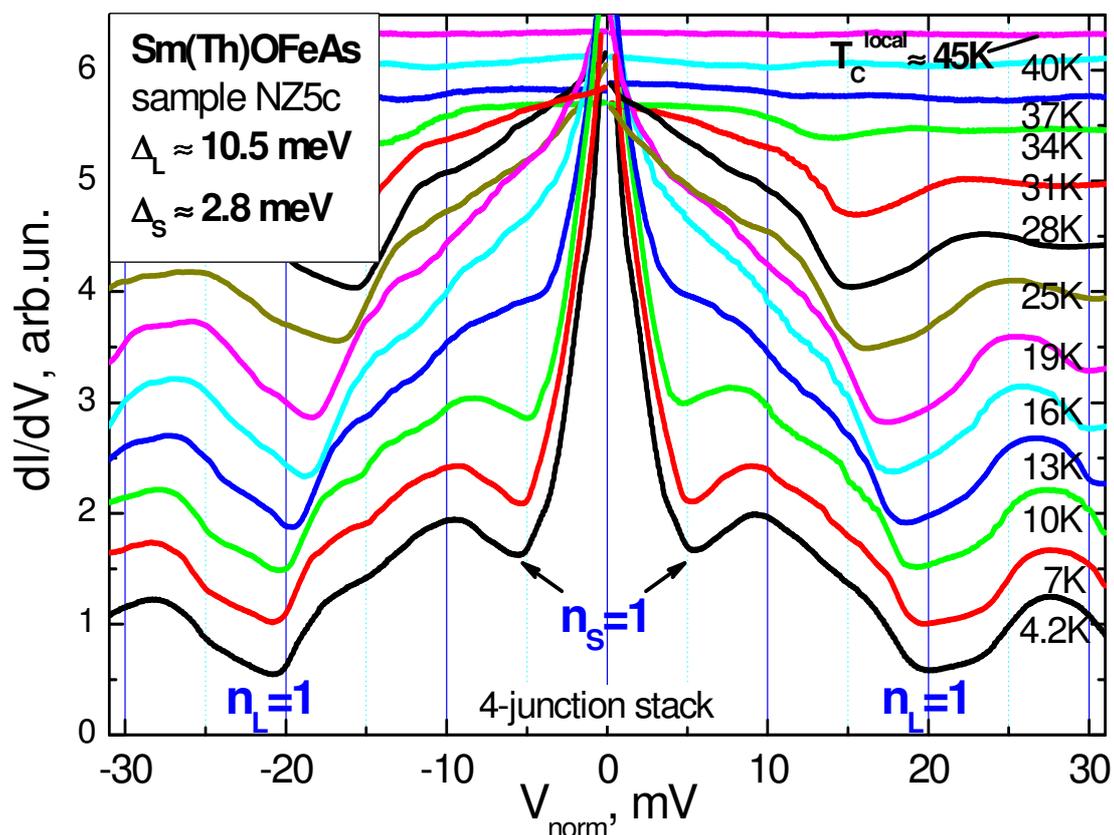


Рис. 3.23. (а) Спектры проводимости стопочного контакта NZ5_c, полученные в интервале температур $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C^{\text{local}} \approx 45 \text{ K}$. Положение андреевских минимумов от большой щели отмечено ярлыками n_L , от малой щели — стрелками и ярлыками n_S . (б) Температурные зависимости положений особенностей от Δ_L (треугольники) и от Δ_S (черные кружки). Нормированная зависимость $V_{n_S=1}(T) \cdot V_{n_L=1}(0) / V_{n_S=1}(0)$ показана светлыми кружками для сравнения. Однощелевая БКШ-подобная функция приведена штрихпунктиром.

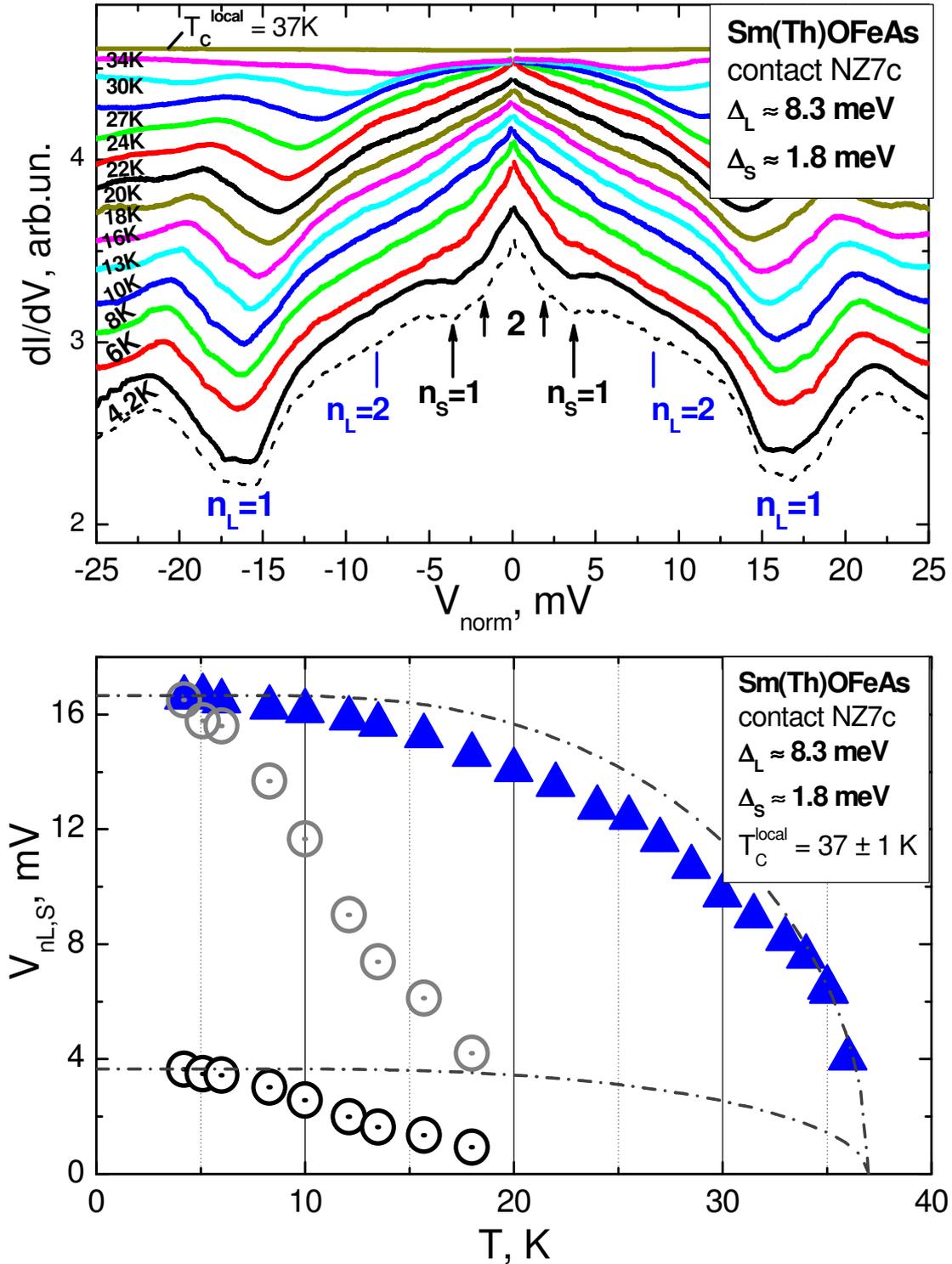


Рис. 3.24. (а) Спектры проводимости стопочного контакта NZ7_c, измеренные при $4.2\text{ K} \leq T \leq T_c^{\text{local}} \approx 37\text{ K}$. Андреевские рефлексy от большой щели отмечены как n_L , от малой щели — как n_S . Пунктиром приведен спектр этого контакта, полученный при 4.2 K после термоциклирования. (б) Температурные зависимости положений особенностей от большой щели (треугольники) и от малой щели (черные кружки). Светлыми кружками для сравнения показана нормированная зависимость $V_{nS=1}(T) \cdot V_{nL=1}(0) / V_{nS=1}(0)$. Однощелевая БКШ-подобная функция приведена штрихпунктиром.

§ 3.5. Определение сверхпроводящих щелей в поликристаллических образцах $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$

На рис. 3.25(a) приведены спектры динамической проводимости контактов на микротрещине, полученных при $T = 4.2$ К в двух различных образцах номинального состава $\text{CeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{FeAs}$ с объемной критической температурой $T_C^{\text{bulk}} \approx 41$ К: Ce1_d2 (верхний спектр) и Ce2_d06 (нижний спектр). Мощный пьедестал на ВАХ контакта Ce2_d06 (приведена тонкой черной линией) и отсутствие сверхтока указывают на доминирование андреевского транспорта через область слабой связи вдоль c -направления. На $dI(V)/dV$ -характеристиках наблюдаются андреевские минимумы от большой щели, положение которых воспроизводится в пределах 10%-й погрешности (диапазон значений отмечен серыми областями). Относительно низкую амплитуду первых минимумов, соответствующих $2\Delta_L$, можно объяснить слабым локальным перегревом контактной области. При меньших смещениях хорошо видна серия ярко выраженных минимумов при $V_{nS=1} \approx \pm 3.3$ мВ и $V_{nS=2} \approx \pm 1.6$ мВ. То, что эти минимумы не относятся к СГС от большой щели, становится понятно из следующих очевидных соображений: их положение описывается формулой для СГС только при $n=1,2$, то есть $V_{nS=1} \approx 2 \cdot V_{nS=2}$, а амплитуда первого из них в разы больше амплитуды особенностей $n_L=2,3$. Следовательно, на спектрах контактов в Ce-1111 также присутствуют две СГС, обусловленные наличием двух объемных сверхпроводящих щелей. Среднее значение большой щели, оцененное по зависимости $V_n(1/n)$ (рис. 3.25(б)), составляет $\Delta_L = 9.3 \pm 1.0$ мэВ, малой щели — $\Delta_L = 1.6 \pm 0.2$ мэВ. Характеристические отношения теории БКШ для оцененных параметров порядка равны $2\Delta_L/k_B T_C^{\text{bulk}} \approx 5.3$ и $2\Delta_S/k_B T_C^{\text{bulk}} \approx 0.9$, соответственно, что говорит о сильном электрон-бозонном взаимодействии в «ведущих» Δ_L -зонах. Таким образом, с помощью SnS-андреевской спектроскопии установлено, что Ce-1111 схож по параметрам сверхпроводящей системы с остальными представителями семейства 1111.

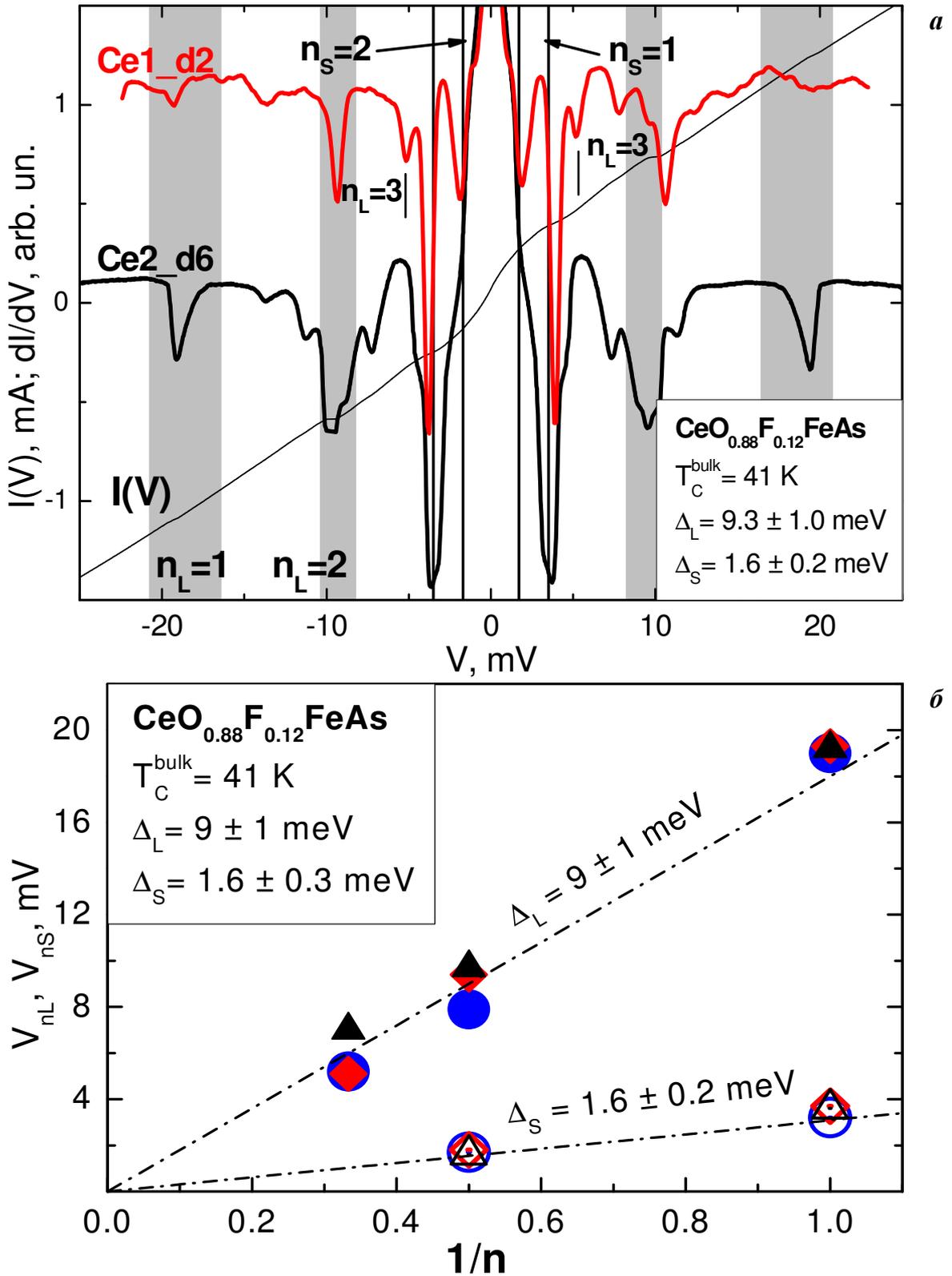


Рис. 3.25. (а) Динамическая проводимость SnS -контактов Ce1_d2 (верхний спектр) и Ce2_d06 (нижний спектр; соответствующая ВАХ приведена тонкой линией), полученных на двух образцах $\text{CeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{FeAs}$ с $T_C^{\text{bulk}} \approx 41$ К при $T = 4.2$ К. СГС от большой щели $\Delta_L = 9.3 \pm 1.0$ мэВ отмечена серыми областями (их ширина обозначает 10%-ю погрешность), штрихами и ярлыками n_L ; СГС от малой щели $\Delta_S = 1.6 \pm 0.2$ мэВ — вертикальными линиями и значками n_S . (б) Зависимость положений андреевских рефлексов $V_{nL,S}$ от их обратного номера $1/n$ для SnS -контактов на базе Ce-1111.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА, ДОПИРОВАНИЯ И ОБРАЗУЮЩЕГО ЛАНТАНОИДА НА ПАРАМЕТРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ ОКСИПНИКТИДОВ $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-\delta}\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$, $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$

Глава содержит анализ и обобщение экспериментальных данных, представленных в главе 3. Обсуждаются зависимости сверхпроводящих щелей от температуры и T_C , приводятся оценки характеристических отношений теории БКШ, относительных констант электрон-бозонного взаимодействия, а также других параметров двухщелевого сверхпроводящего состояния оксипниктидов.

§ 4.1. Зависимость сверхпроводящих щелей и характеристических отношений от T_C для оксипниктидов на основе La, Gd, Sm и Ce. Сравнение результатов с данными, полученными другими группами

Значительный объем данных, полученных с помощью андреевской и внутренней андреевской спектроскопии на образцах с различной степенью допирования (кислородом и фтором), с замещением образующего лантаноида и на кристаллах семейства 1111, обладающих беспорядком структуры (таблица 4.1), позволил нам построить зависимость большой и малой сверхпроводящих щелей от критической температуры для исследованных оксипниктидов $\text{LaO}(\text{F})\text{FeAs}$, $\text{GdO}(\text{F})\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{0.88}\text{FeAs}$, $\text{Sm}(\text{Th})\text{OFeAs}$ и $\text{CeO}(\text{F})\text{FeAs}$ (рис. 4.1). Для сравнения мы также приводим данные для другого железосодержащего сверхпроводника FeSe с относительно низкими $T_C \sim 10$ К, полученные нами как на поли-, так и на монокристаллах. Каждая пара точек $\Delta_{L,S}(T_C)$ на этом графике соответствует результату расшифровки спектра андреевского контакта; величины большой щели обозначены сплошными значками, малой щели — открытыми. Для контактов с известной локальной T_C^{local} щели обозначены крупными значками, в остальных случаях (для контактов, спектры которых измерялись только при 4.2 К) была взята объемная T_C^{bulk} образца (мелкие значки). Критические температуры исследо-

ванных соединений перекрывают практически весь диапазон от 9 К вплоть до максимальных в данной работе $T_C = 53$ К. Можно отметить, что замещение $(O_{1-x}F_x)$, $(Sm_{1-x}Th_x)$ и присутствие беспорядка кристаллической структуры $(O_{1-\delta})$ влияет на сверхпроводящие свойства этих соединений. Будет разумно свести подобные вариации состава к изменению T_C и отслеживать, таким образом, всего один параметр.

Заметный разброс экспериментальных точек не бессистемен. В большинстве случаев, как и следовало ожидать, точки, построенные относительно T_C^{bulk} оказываются правее, чем точки с известной T_C^{local} , т.к. обычно $T_C^{\text{bulk}} > T_C^{\text{local}}$. Поэтому становится очевидным, что для более точной и корректной оценки $2\Delta_{L,S}/k_B T_C$ и получения обоснованных выводов о механизме сверхпроводимости необходимо брать в расчет именно локальные сверхпроводящие параметры. Это особенно актуально как для новых материалов, синтез которых еще не оптимизирован, так и для твердых растворов, получаемых в градиенте температур или давлений.

Наши данные показывают (см. рис. 4.1), что обе щели прямо пропорциональны критической температуре в интервале $9 \text{ К} \leq T_C \leq 53 \text{ К}$ с хорошей точностью. Заметим, что для другого двухщелевого сверхпроводника, $Mg_{1-x}Al_xB_2$, подобное наблюдалось только для квазидвумерной большой щели Δ_σ , в то время как трехмерная малая щель Δ_π не менялась по данным “break-junction” в широком интервале T_C [132,182]. Наблюдаемый в оксипниктидах скейлинг с T_C означает, что отношение величины большой щели к малой остается в данном диапазоне примерно постоянным: в среднем $\langle \Delta_L/\Delta_S \rangle \approx 4$. Стоит также подчеркнуть, что амплитуды параметров порядка, полученные нами как на поли-, так и на монокристаллах FeSe, совпадают и образуют единую группу точек (треугольники вниз на рис. 4.1), что наглядно подтверждает применимость техники “break-junction” к поликристаллам слоистых соединений. Таким образом, данные по FeSe хорошо вписываются в зависимость $\Delta_i(T_C)$.

По данным рис. 4.1 легко проследить поведение характеристических отношений теории БКШ как функции T_C (и, соответственно, допирования или структурного беспорядка). В первом приближении эти характеристические отношения для каждой из зон не меняются (рис. 4.2; обозначения аналогичны рис. 4.1). Для

Δ_L характеристическое отношение находится в пределах $2\Delta_L/k_B T_C = 4.6 \div 6.0$, заметно превышая БКШ-предел слабой связи 3.52. По всей вероятности, это объясняется сильным электрон-бозонным взаимодействием в конденсате с большой щелью. Мы не наблюдаем драматического увеличения $2\Delta_L/k_B T_C$ при $T_C < 30$ К, предложенного Гоннелли и др. в работе [141]. Напротив, данные по FeSe [105,204] качественно согласуются с $2\Delta_L/k_B T_C$ для оксипниктидов и прекрасно дополняют общую статистику. Сплошные горизонтальные линии на рис. 4.2 соответствуют усредненным значениям характеристических отношений. Очевидно, что тенденция к значительному изменению силы связи (и тем более к смене механизма спаривания) не просматривается, и усредненное значение отношения для большой щели составляет $\langle 2\Delta_L/k_B T_C \rangle \approx 5.2$. Полученное нами значение превышает $2\Delta_L/k_B T_C$, оцененное в большинстве работ с помощью спектроскопий поверхности образца [74,81,148,150,155–158,160–165,172], а также методик, усредняющих параметр порядка по объему образца [168–170,174,175,178]. Вместе с тем, $\langle 2\Delta_L/k_B T_C \rangle \approx 5.2$ близко к результатам некоторых работ по ТК-спектроскопии [152–154] и ЯМР [80,123].

Для малой щели $2\Delta_S/k_B T_C = 0.6 \div 2.0 \ll 3.52$. Так как это значение лежит ниже БКШ-предела, то физического смысла в нем, вообще говоря, мало. Единственный вывод, который оно позволяет сделать, — наблюдаемая общая критическая температура контакта не описывает свойства конденсата с малой щелью, т.е. не является для него «собственной». Подобное впервые наблюдалось для сверхпроводника MgB_2 [104,197] и было объяснено тем, что конденсат с большой щелью наводит сверхпроводимость в Δ_S -зонах в широком интервале температур (см., например, [205]). Поэтому для адекватного рассмотрения свойств каждого из конденсатов целесообразно определить их «собственные» характеристические параметры (т.е. в гипотетическом случае отсутствия взаимодействия между ними). Такую оценку позволит нам сделать анализ температурных зависимостей щелей, представленный в следующем параграфе.

соединение	T_C , К	Δ_L , мэВ	Δ_S , мэВ	$2\Delta_L/k_B T_C$	$2\Delta_S/k_B T_C$
$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	23 ÷ 29	5.5 ± 1.0	1.1 ± 0.3	4.2 ÷ 5.6	0.6 ÷ 1.2
	~21	5.4 ± 0.5	1.4 ± 0.3	5.4 ÷ 6.5	1.2 ÷ 1.9
$\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	48 ÷ 53	11.2 ± 1.1	2.6 ± 0.4	5.0 ÷ 5.9	1.0 ÷ 1.5
$\text{GdO}_{0.88}\text{FeAs}$	48 ÷ 50	11.8 ± 1.2	3 ± 0.3	5.3 ÷ 5.9	~1.4
$\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	~41	9.0 ± 1.4	1.6 ± 0.3	4.3 ÷ 5.9	0.7 ÷ 1.1
$\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$	50 ÷ 52	11.8 ± 1.2	2.7 ± 0.4	5.4	1.2
	~45	10.8 ± 1.1	2.9 ± 0.4	5.6	1.5
	~37	8.3 ± 0.7	1.7 ± 0.2	5.2	1.1

Таблица 4.1. Средние величины сверхпроводящих щелей и характеристических отношений, полученные нами для оксиниктидов различного состава (суммированы данные относительно объемной и локальной критической температуры).

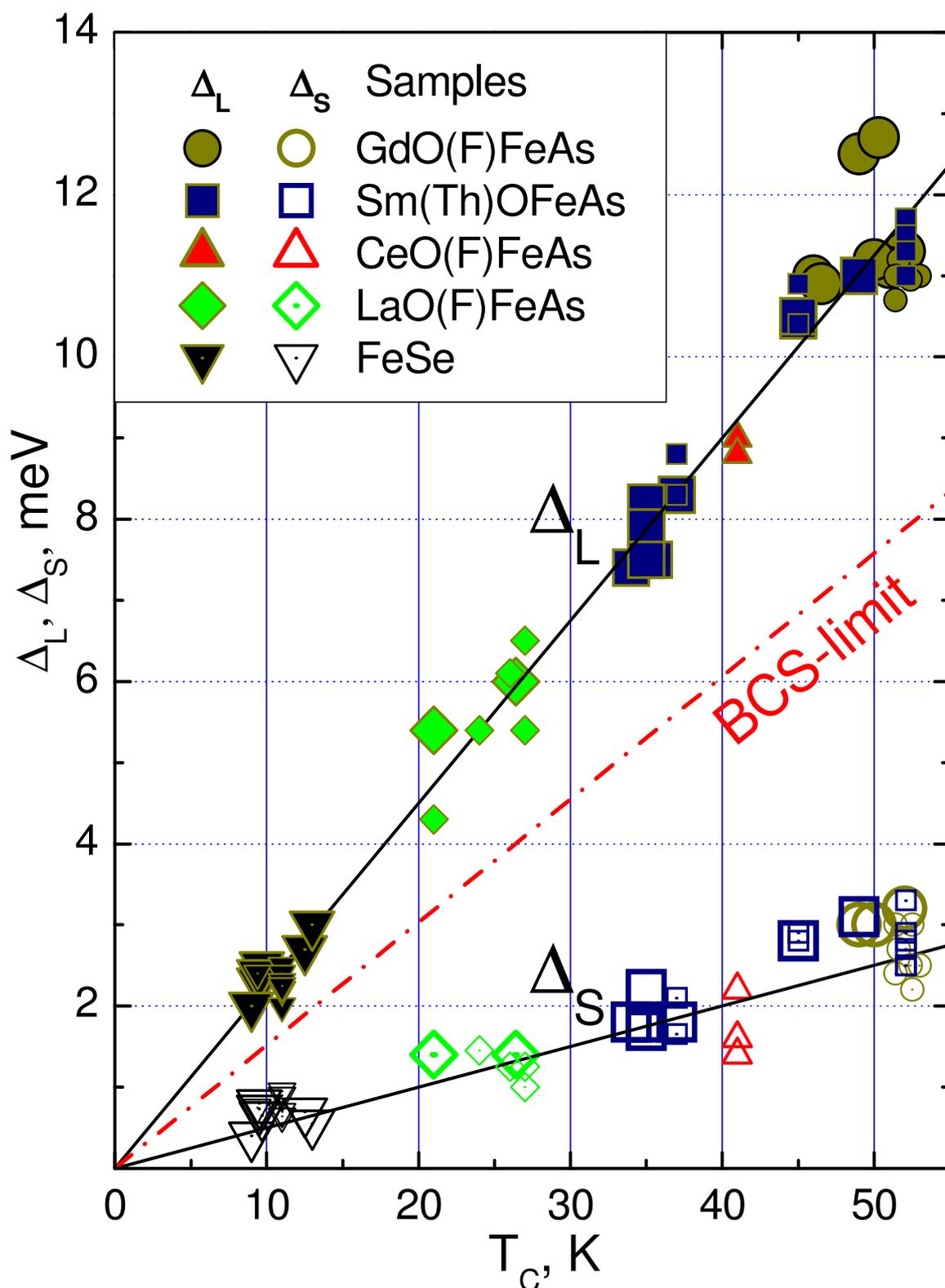


Рис. 4.1. Зависимость большой (сплошные значки) и малой щели (открытые значки) от критической температуры для Gd-1111 (кружки), Sm-1111 (квадраты), Ce-1111 (треугольники вверх), La-1111 (ромбы) и FeSe (треугольники вниз). Крупными значками обозначены данные, соответствующие T_C^{local} , мелкими значками — T_C^{bulk} . Сплошные линии приведены для удобства рассмотрения, штрихпунктиром показан БКШ-предел слабой связи 3.52.

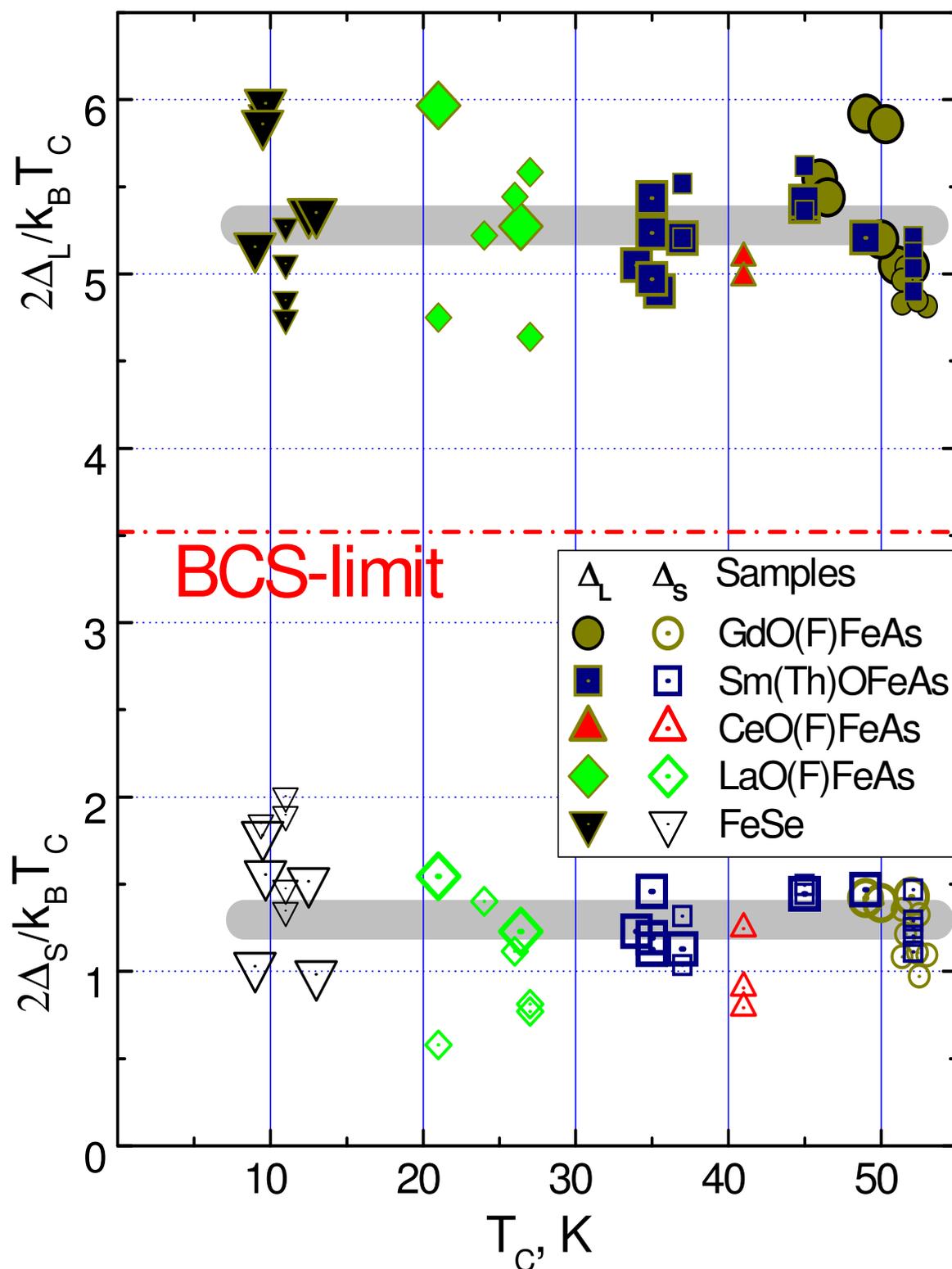


Рис. 4.2. Зависимость характеристических отношений $2\Delta/k_B T_C$ для большой (сплошные значки) и малой щели (открытые значки) от критической температуры для Gd-1111 (кружки), Sm-1111 (квадраты), Ce-1111 (треугольники вверх), La-1111 (ромбы) и FeSe (треугольники вниз). Крупными значками обозначены данные, соответствующие T_C^{local} , мелкими значками — T_C^{bulk} . Сплошные линии отражают усредненные значения отношений, штрихпунктиром показан БКШ-предел слабой связи, равный 3.52.

§ 4.2. Сравнение зависимостей большой и малой сверхпроводящих щелей от температуры для оксипниктидов на основе La, Gd и Sm. Сопоставление $\Delta_{L,S}(T)$ с двухщелевой моделью Москаленко и Сула

На рис. 4.3 собраны типичные температурные зависимости обеих сверхпроводящих щелей, полученные напрямую по результатам измерений спектров SnS-андреевских контактов в диапазоне $4.2 \text{ K} \leq T \leq T_C^{\text{local}}$ для различных оксипниктидов: $\text{GdO}_{0.88}\text{FeAs}$ (кружки; контакт KHL8_f, спектры которого приведены на рис. 3.9; $T_C^{\text{local}} \approx 49 \text{ K}$), $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ (квадраты; контакт NZ5_c с $T_C^{\text{local}} \approx 45 \text{ K}$ (см. рис. 3.23) и NZ7_c с $T_C^{\text{local}} \approx 37 \text{ K}$ (см. рис. 3.24)) и $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (ромбы; контакт LOFA6_a с $T_C^{\text{local}} \approx 21 \text{ K}$ (см. рис. 3.14)). Прежде всего, очевидно, что большая и малая щели ведут себя при увеличении температуры по-разному. Зависимость большой щели $\Delta_L(T)$ в целом подобна стандартному БКШ-типу (штрихпунктирные линии), хотя достаточно сильно «проседает» относительно него. Малая щель $\Delta_S(T)$ отклоняется от БКШ-образной зависимости сильнее: при температурах порядка $T \sim T_C^{\text{local}}/3$ щель резко падает, после чего плавно уменьшается, обращаясь в нуль при локальной T_C . Таким образом, сверхпроводимость в обоих конденсатах исчезает при единой критической температуре T_C^{local} . Форма температурных зависимостей как большой, так и малой щели для всех представленных 1111 качественно совпадает, а также схожа с $\Delta_{L,S}(T)$ железосодержащих сверхпроводников других семейств (FeSe , LiFeAs , $\text{K}(\text{Na})\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{Ba}(\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$) и $\text{Mg}(\text{Al})\text{B}_2$ [104,106,107,132,194–197].

Различное температурное поведение большой и малой щелей, характерное для межзонного взаимодействия, несоответствие стандартной БКШ-подобной функции, а также воспроизводимость формы $\Delta(T)$ -характеристик подтверждают наблюдение объемной двухщелевой сверхпроводимости: особенности на SnS-спектрах относятся к независимым СГС и, следовательно, описывают свойства разных конденсатов.

Для анализа полученных температурных зависимостей мы аппроксимировали их теоретическими $\Delta_i(T)$, рассчитанными на основе двухщелевой системы уравнений Москаленко и Сула [31–33] с перенормированным БКШ-интегралом (сплошные линии на рис. 4.3). Экспериментальные зависимости щелей от температуры для 1111 наиболее схожи со случаем умеренного межзонного взаимодей-

ствия и высокой плотности состояний в зонах с малой щелью, представленным сплошными линиями на рис. 1.8(б). Мы использовали, помимо величин щелей $\Delta_{L,S}$ и критической температуры T_C^{local} , полученных из эксперимента, следующие подгоночные параметры: $\alpha = \lambda_{LS}/\lambda_{SL}$ (его увеличение усиливает прогибы на температурных зависимостях), $\beta = \sqrt{\lambda_{LL} \cdot \lambda_{SS} / (\lambda_{LS} \cdot \lambda_{SL})} \equiv \sqrt{V_{LL} \cdot V_{SS}} / V_{LS}$ (его увеличение соответствует усилению межзонного взаимодействия, «сближая» температурные зависимости щелей друг к другу, см. рис. 1.8(в)) и «собственное» характеристическое отношение теории БКШ для зон с малой щелью $2\Delta_S/k_B T_C^S$ (в гипотетическом случае отсутствия межзонного взаимодействия). Проводя аппроксимацию, мы старались минимизировать параметр α . Так, ожидаемое из теории $\alpha \approx \Delta_L/\Delta_S$ в классическом приближении [31–33] соответствовало нижней границе возможного подгоночного диапазона при аппроксимации. Единственное ограничение, наложенное нами на собственное характеристическое отношение БКШ для зон с малой щелью, очевидно: $2\Delta_S/k_B T_C^S > 3.52$. Как видно из рис. 4.3, теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными результатами, следовательно, двухщелевая БКШ-подобная модель применима для описания исследованных железосодержащих сверхпроводников. Наблюдаемые в эксперименте отклонения $\Delta_L(T)$ и $\Delta_S(T)$ от температурных зависимостей для однозонного случая можно, таким образом, объяснить влиянием эффекта близости в k -пространстве между двумя сверхпроводящими конденсатами посредством умеренного межзонного взаимодействия.

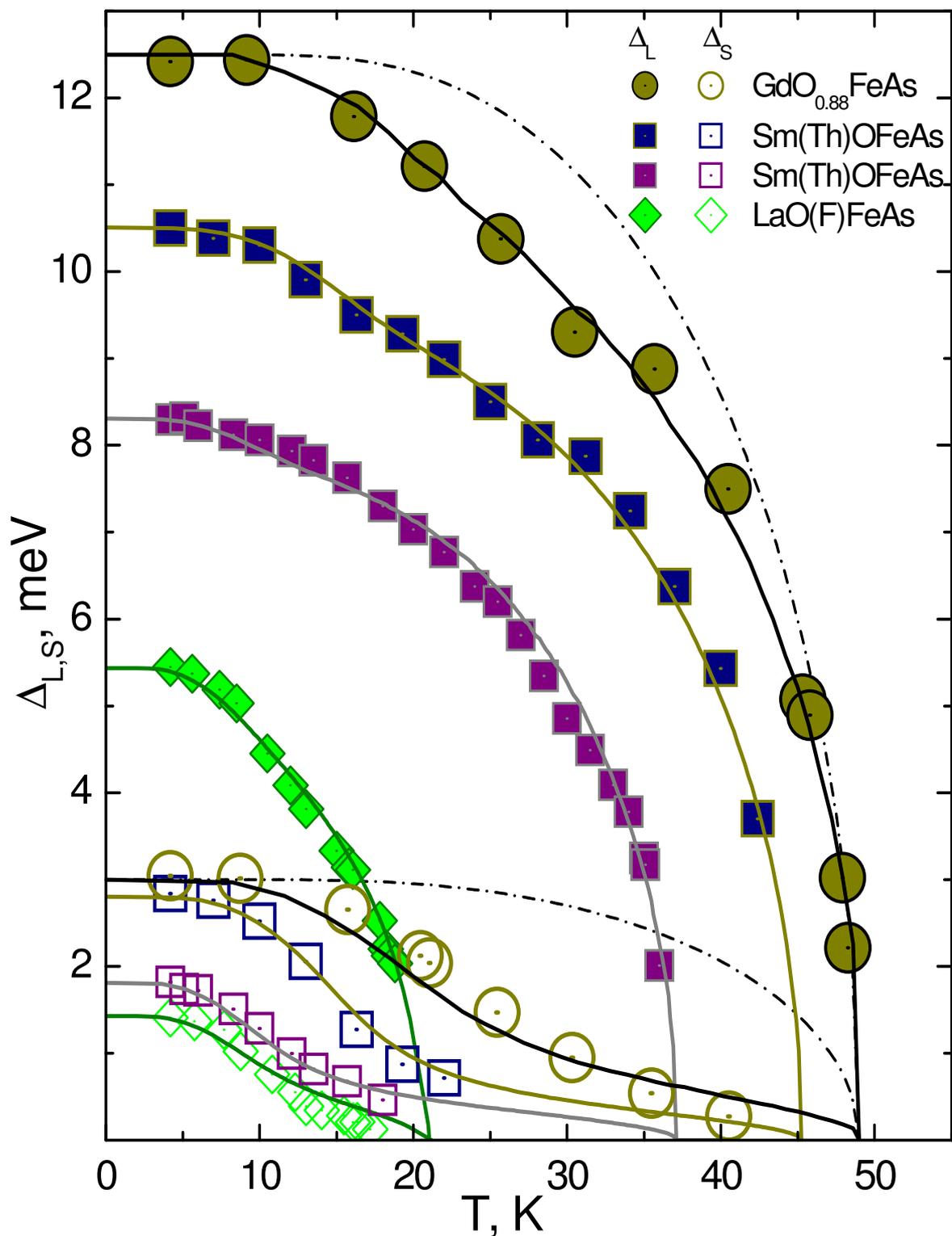


Рис. 4.3. Температурные зависимости большой щели (сплошные значки) и малой щели (открытые значки) для $\text{GdO}_{0.88}\text{FeAs}$ (кружки; $T_C^{\text{local}} \approx 49$ К (см. рис. 3.9)), Sm(Th)OFeAs (квадраты; $T_C^{\text{local}} \approx 45$ К (см. рис. 3.23)), $T_C^{\text{local}} \approx 37$ К (см. рис. 3.24)) и LaO(F)FeAs (см. рис. 3.14, $T_C^{\text{local}} \approx 21$ К). БКШ-подобные функции, соответствующие однощелевой модели (штрихпунктирные линии) и двухщелевой модели (сплошные линии), приведены для сравнения.

§ 4.3. Определение относительных констант электрон-бозонного взаимодействия λ из эксперимента. Зависимость λ от критической температуры для оксипниктидов на основе La, Gd и Sm. Косвенное определение типа симметрии Δ_L

Проведенная нами аппроксимация температурных зависимостей щелей для различных представителей семейства 1111 с разными T_C позволила оценить некоторые параметры сверхпроводящего состояния, приведенные в таблице 4.2. Прежде всего, мы напрямую из экспериментальных данных определили относительные константы электрон-бозонного взаимодействия λ_{ij} ($i, j = L, S$), нормированные на λ_{LL} : $\lambda_{ij}^{\text{norm}} \equiv \lambda_{ij}/\lambda_{LL}$. Максимальное значение имеет λ_{LL} для конденсата с большой щелью. Таким образом, столь высокие критические температуры оксипниктидов определяются именно внутризонным взаимодействием в Δ_L -конденсате. Взаимодействие в зонах с малой щелью немного слабее: по нашим оценкам, $\lambda_{SS} \sim 65\% \lambda_{LL}$. При этом оказалось, что между собой две зоны связаны достаточно слабо, т.к. $\lambda_{ii} \gg \lambda_{ij}$ (см. таблицу 4.2). Зависимость относительных констант связи от T_C для 1111 построена на рис. 4.4(a). Можно видеть, что эти константы группируются в четыре непересекающихся диапазона значений (заштрихованные области на рис. 4.4(a)) $\lambda_{LL}^{\text{norm}} > \lambda_{SS}^{\text{norm}} > \lambda_{LS}^{\text{norm}} > \lambda_{SL}^{\text{norm}}$ и в первом приближении не меняются в диапазоне $21 \text{ K} \leq T_C^{\text{local}} \leq 50 \text{ K}$. Усредняя величины констант связи, получим соотношение $\lambda_{LL} : \lambda_{SS} : \lambda_{LS} : \lambda_{SL} \approx 1 : 0.65 : 0.27 : 0.03$, в то время как в предположениях теоретической работы [20] межзонные константы оказались сильно завышенными: $(\lambda_{ij}) = 1 : 0.75 : 1.1 : 0.84$. Проведенная нами оценка отношения нормальных плотностей состояний в двух зонах на уровне Ферми показала, что $\alpha = \lambda_{LS}/\lambda_{SL} \equiv N_S/N_L \approx 10$. В среднем, внутризонная связь на порядок эффективнее межзонной: $\beta = \sqrt{\lambda_{LL} \cdot \lambda_{SS} / (\lambda_{LS} \cdot \lambda_{SL})} \equiv \sqrt{V_{LL} \cdot V_{SS} / V_{LS}} \approx 10$.

Интересно также оценить «собственные» характеристические параметры каждого из конденсатов для гипотетического случая отсутствия межзонного взаимодействия, искусственно обратив в ноль λ_{LS} и λ_{SL} . Собственные критические температуры T_C^i тогда можно рассчитать по стандартной формуле БКШ $k_B T_C^i \approx 1.14 \omega_D e^{-1/\lambda_i}$, где $i = L, S$. Характерная частота бозонного спектра ω_D была взята равной пределу интегрирования при определении λ_{ij} , таким образом, значе-

ния собственных T_C^i и относительных констант $\lambda_{ij}^{\text{norm}}$ не зависят от выбора величины ω_D . Для оксипниктидов, по нашим оценкам, T_C^{local} составляет около 80 % собственной критической температуры «ведущего» конденсата. Зная T_C^i , можно определить собственные характеристические отношения для обоих конденсатов. В интервале температур $21 \text{ К} \leq T_C^{\text{local}} \leq 50 \text{ К}$ отношения $2\Delta_I/k_B T_C^i$ также примерно постоянны (рис. 4.4(б)). $2\Delta_L/k_B T_C^L$ зоны с большой щелью находится в диапазоне $4.2 \div 4.8$ (точки на рис. 4.4(б)), а для зоны с малой щелью — в среднем немного ниже, от БКШ-предела 3.52 до 4.5 (диапазон значений покрывает заштрихованная область). Достаточно высокие значения $2\Delta_S/k_B T_C^S$ не удивительны в силу двумерности зон с малой щелью (например, в MgB_2 для трехмерных π -зон собственное характеристическое отношение близко к БКШ-пределу [104]).

Таким образом, сверхпроводимость в обоих конденсатах может быть описана в рамках теории сильной связи Элиашберга [21]. Принимая во внимание наличие сильного изотопического эффекта в железосодержащих сверхпроводниках [19] и некоторые экспериментальные данные [153,206] можно сделать вывод о сильном электрон-фононном спаривании внутри каждой из зон. Фононная природа *внутризонной* связи не подвергается сомнению ни в s^\pm , ни в s^{++} -модели.

Итак, из наших численных оценок следует, что хотя внутризонное спаривание играет основную роль в сверхпроводимости оксипниктидов ($\beta \gg 1$), для описания двухщелевого состояния необходимо также учитывать и межзонное взаимодействие. Именно благодаря $\lambda_{ij} \neq 0$ параметр порядка Δ_S не обращается в ноль вплоть до локальной критической температуры контакта (напомним, что в случае отсутствия межзонного взаимодействия, согласно теории [31–33], малая щель БКШ-образно закрывалась бы при своей собственной T_C^S). При температурах выше T_C^S сверхпроводимость в Δ_S -конденсате имеет наведенный характер за счет влияния «ведущего» Δ_L -конденсата. Из-за эффекта близости в k -пространстве [205] на температурной зависимости большой щели появляется характерный прогиб относительно однощелевой БКШ-образной функции (см. рис. 4.3). Так как подобные прогибы обусловлены влиянием зон с малой щелью, их интенсивность будет зависеть от отношения плотностей состояний в двух зонах (по нашим оценкам $\alpha = 5 \div 15$, см. таблицу 4.2). Из-за высокой плотности состояний в зонах с малой щелью зависимость $\Delta_L(T)$ достаточно сильно «проседает», что влечет за

собой понижение общей T_C^{local} относительно собственной T_C^L , по нашим данным, примерно на 20% (см. таблицу 4.2).

Оценив относительные параметры α и β , удобно сравнивать свойства двухщелевых сверхпроводников различных семейств. Так, для MgB_2 в интервале вариаций $22 \text{ K} \leq T_C \leq 41 \text{ K}$ (вызванных структурным беспорядком) мы получили [104] $\alpha = 3 \div 11$, что в среднем ниже, чем для 1111, а $\beta = 8 \div 22$ — в среднем выше. Температурные зависимости большой щели $\Delta_\sigma(T)$ в дибориде магния при этом слабо отклоняются от БКШ-вида, а падение критической температуры T_C^{local} относительно собственной T_C^σ — порядка 12 %. Таким образом, межзонное взаимодействие в MgB_2 немного слабее, чем в оксипниктидах. При этом малая щель Δ_π в системе $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ практически не меняется в широком интервале критических температур [182,197].

Для косвенного определения типа симметрии параметра порядка, согласно теории [111], можно сравнить величины $2\Delta_L$ и энергии магнитного резонанса E_{res} : предсказываются, что если $2\Delta_L > E_{\text{res}}$, то знак щели меняется (s^\pm), если $2\Delta_L < E_{\text{res}}$ — щель имеет s^{++} -симметрию. Из всех оксипниктидов E^{res} измерена только для La-1111: в [207] было получено $E^{\text{res}} \approx 13$ мэВ при $T_C \approx 29$ К ($E^{\text{res}}/k_B T_C \approx 5.2$), а в [208] — $E^{\text{res}} \approx 11$ мэВ при $T_C \approx 25$ К ($E^{\text{res}}/k_B T_C \approx 5.1$), при этом среднее для железосодержащих сверхпроводников различных семейств $E^{\text{res}}/k_B T_C$, по данным [207,209], оказалось равным 4.7. Оба значения $E^{\text{res}}/k_B T_C$ для La-1111 близки к полученным нами $2\Delta_L/k_B T_C^{\text{local}}$, поэтому становится очевидной важность высокоточного определения Δ_L и T_C . Поскольку наблюдаемая экспериментально T_C^{local} , в отличие от $\Delta_L(T \rightarrow 0)$, сильно зависит от силы межзонного взаимодействия (см. рис. 1.8), для численного сравнения щели и энергии магнитного резонанса необходимо взять собственную T_C^L . Получим $2\Delta_L/k_B T_C^L = 4.2 \div 4.8 < E_{\text{res}}/k_B T_C$ (см. рис. 4.4(б), где звездами отмечены $E^{\text{res}}/k_B T_C$ для La-1111 и $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [207–209]), что позволяет сделать косвенный вывод о более вероятной реализации s^{++} -состояния в оксипниктидах.

Вернемся к обнаруженному скейлингу обеих щелей с критической температурой. Мы показали, что высокотемпературная сверхпроводимость оксипниктидов, в основном, реализуется благодаря конденсату с большой щелью. Зависимость $\Delta_L(T_C)$ в первом приближении определяется зависимостью внутризонной константы связи $\lambda_{LL}(T_C) \equiv V_{LL}(T_C) \cdot N_L(T_C)$. Внутризонное взаимодействие V_{LL} , эффективность которого выражается собственным характеристическим отношением

$2\Delta_L/k_B T_C^L$, остается примерно постоянными в исследованном диапазоне; не меняются и относительные параметры α и β . Так как оба конденсата имеют одинаковую (квазидвумерную) размерность, можно заключить, что скейлинг щелей и T_C вызван одновременным изменением плотностей состояний $N_{L,S}$ на уровне Ферми в двух зонах. Исследованные образцы 1111-материалов отличаются друг от друга лишь химическим составом спейсеров или беспорядком кристаллической структуры (в первую очередь, наличием вакансий кислорода, которые, как было показано, влияют на сверхпроводящие свойства подобно электронному допированию); степень структурного упорядочения сверхпроводящих Fe-As-блоков остается в них неизменным. Таким образом, наши исследования подтверждают, что спейсеры в структуре 1111 играют исключительно роль зарядовых резервуаров, не участвуя напрямую в сверхпроводимости. Подобные различия состава спейсеров — вакансии кислорода, вариация уровня допирования или образующего лантаноида — не влияют на механизм спаривания и силу электрон-бозонного взаимодействия $V_{L,S}$ в оксипниктидах. Это утверждение согласуется с выводом теоретической работы [27].

	Gd-1111		La-1111	Sm-1111		средние
T_C^{local}, K	49	50	21	45	37	
$\Delta_L, m\text{эВ}$	12.5	11.2	5.4	10.5	8.3	
$\Delta_S, m\text{эВ}$	3	3	1.4	2.8	1.8	
$2\Delta_L/k_B T_C^{local}$	5.9	5.2	6	5.4	5.2	5.5
$2\Delta_S/k_B T_C^{local}$	1.4	1.4	1.5	1.4	1.1	1.4
$2\Delta_L/k_B T_C^L (V_{LS} = 0)$	4.8	4.3	4.4	4.55	4.5	4.5
$2\Delta_S/k_B T_C^S (V_{LS} = 0)$	3.8	3.53	3.7	4.5	4.3	4
T_C^{local}/T_C^L	0.81	0.83	0.73	0.84	0.87	0.82
$\lambda_{SS}/\lambda_{LL}$	0.63	0.58	0.75	0.67	0.64	0.65
$\lambda_{LS}/\lambda_{LL}$	0.26	0.37	0.36	0.18	0.18	0.27
$\lambda_{SL}/\lambda_{LL}$	0.023	0.073	0.025	0.018	0.018	0.03
$\alpha = \frac{\lambda_{LS}}{\lambda_{SL}} = \frac{N_S}{N_L}$	11.2	5.1	15.5	10.3	9.7	10
$\beta = \frac{\sqrt{V_{LL} \cdot V_{SS}}}{V_{LS}}$	10.4	4.6	9.4	14.4	14	10

Таблица 4.2. Параметры сверхпроводящего состояния для оксиднитридов на основе лантана, самария и гадолиния, полученные из измерений динамической проводимости контактов (локальная критическая температура T_C^{local} , величины большой и малой щели Δ_L и Δ_S , характеристические отношения $2\Delta_L/k_B T_C^{local}$ и $2\Delta_S/k_B T_C^{local}$), а также рассчитанные из аппроксимации температурных зависимостей щелей «собственные» характеристические отношения $2\Delta_L/k_B T_C^L$ и $2\Delta_S/k_B T_C^S$, отношение локальной T_C к «собственной» T_C^{local}/T_C^L , нормированные константы электрон-бозонного взаимодействия $\lambda_{ij} = V_{ij}N_j/\lambda_{LL}$ ($i, j = L, S$), отношение плотностей состояний в двух зонах $\alpha = \lambda_{LS}/\lambda_{SL} = N_S/N_L$ и отношение силы эффективного внутризонного и межзонного взаимодействия $\beta = \sqrt{V_{LL} \cdot V_{SS}}/V_{LS}$.

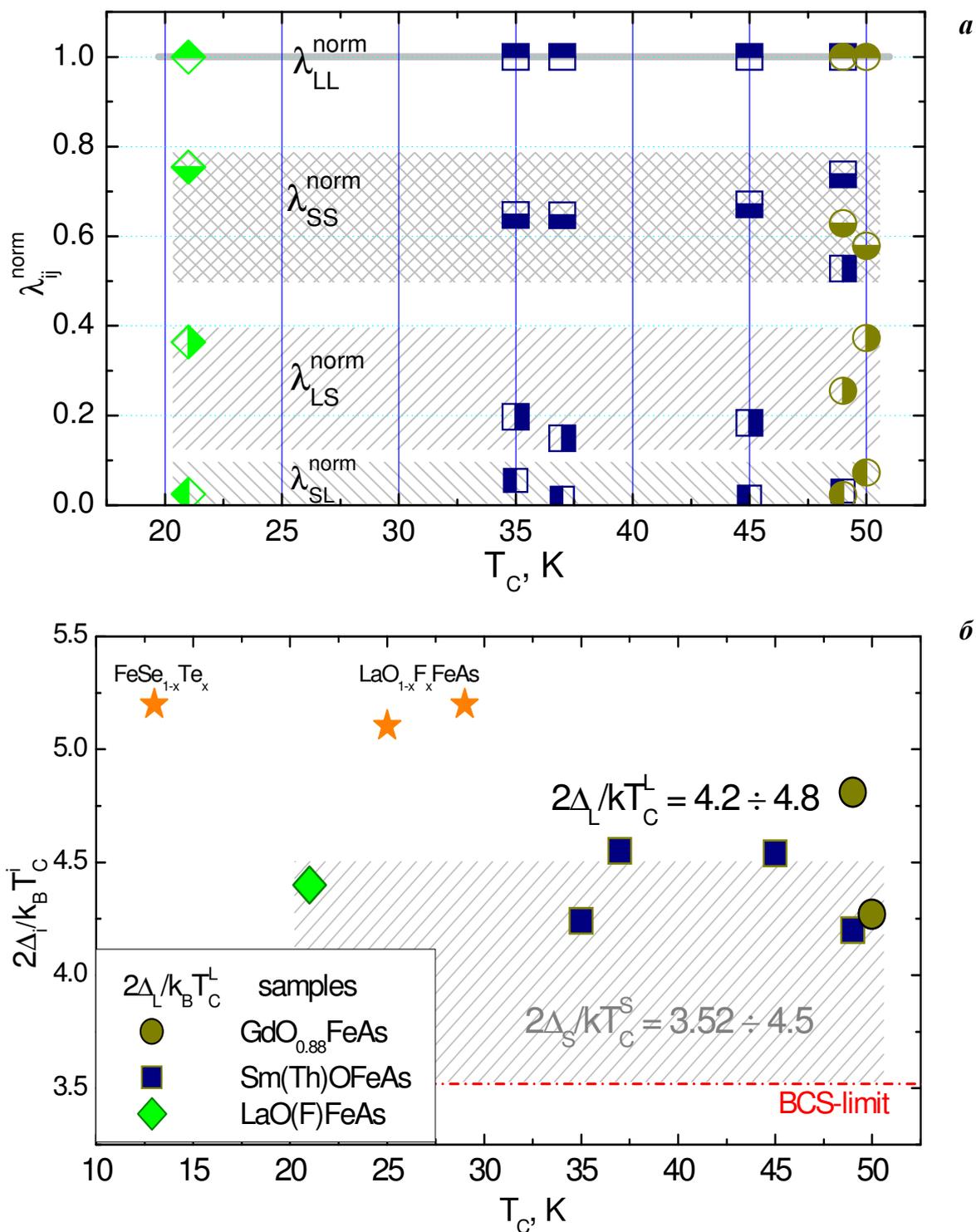


Рис. 4.4. (а) Зависимость относительных констант связи $\lambda_{ij}^{norm} \equiv \lambda_{ij}/\lambda_{LL}$ от T_C . Заштрихованные области покрывают диапазон значений для удобства рассмотрения. (б) Зависимость собственных характеристических отношений для зон $2\Delta_i/k_B T_C^i$ ($i = L, S$) от T_C в оксиферритах (точки соответствуют зонам с Δ_L , заштрихованная область — диапазону для Δ_S). БКШ-предел слабой связи показан штрихпунктиром; величины $E_{res}/k_B T_C$ по данным [207,209] — звездами. Данные для La-1111 обозначены ромбами, для Sm-1111 — квадратами, для Gd-1111 — кружками.

Основные результаты и выводы

1. В сверхпроводящих оксипниктидах различного состава обнаружен эффект внутренних многократных андреевских отражений, подчеркивающий важность андреевского транспорта вдоль c -направления.
2. Для исследованных в работе соединений ($\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, $\text{GdO}_{1-\delta}\text{FeAs}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$ и $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$) методами андреевской и внутренней андреевской спектроскопии установлено наличие двух независимых сверхпроводящих конденсатов, определены амплитуды соответствующих сверхпроводящих щелей, величина анизотропии большой щели Δ_L ($\approx 20\text{--}30\%$) и отсутствие точек зануления в k -пространстве для малой щели Δ_S . Для образцов с максимальными $T_C \approx 52\text{ K}$: $\Delta_L = 11.7 \pm 1.0\text{ мэВ}$, $\Delta_S = 2.7 \pm 0.5\text{ мэВ}$, $\Delta_L/\Delta_S \approx 4.3$.
3. Для исследованных соединений с критическими температурами в диапазоне $21\text{ K} \leq T_C \leq 50\text{ K}$ экспериментально определены температурные зависимости сверхпроводящих щелей $\Delta_{L,S}(T)$. Установлено, что они однозначно описываются двухзонной моделью Москаленко и Сула [31,32], причем сверхпроводимость в обоих конденсатах исчезает при общей T_C . Определены относительные константы связи λ_{ij} , «собственные» критические температуры $T_C^{L,S}$ конденсатов (в гипотетическом случае $V_{LS} = 0$), а также установлено, что $T_C/T_C^L \approx 0.8$.
4. Для каждого из сверхпроводящих конденсатов у материалов семейства 1111 оценены «собственные» характеристические отношения БКШ $2\Delta_L/k_B T_C^L \approx 4.5$, $2\Delta_S/k_B T_C^S \approx 4$. В предположении *внутризонного* электрон-фононного взаимодействия эти значения описываются приближением сильной связи Элиашберга [21].
5. Показано, что константы электрон-бозонного взаимодействия соотносятся как $\lambda_{LL} : \lambda_{SS} : |\lambda_{LS}| : |\lambda_{SL}| \approx 1 : 0.65 : 0.27 : 0.03$. Во всем диапазоне T_C у исследованных материалов это отношение остается примерно постоянным. Экспериментально обнаружено, что величины щелей $\Delta_{L,S}$ линейно связаны с T_C , причем характеристическое отношение $2\Delta_L/k_B T_C \approx 5.2$ значительно превосходит БКШ-предел слабой связи 3.52.
6. Установлено, что для оксипниктидов различного состава при изменении T_C в широком интервале остаются неизменными такие параметры сверхпроводящего состояния как «собственные» характеристические отношения БКШ $2\Delta_i/k_B T_C^i$ и матричные элементы межзонного и внутризонного взаимодействия. Показано, что спейсеры Ln-O играют роль зарядовых резервуаров.

Благодарности

В заключение, хочу сказать спасибо тем людям, благодаря которым были проведены представленные в работе исследования:

моему научному руководителю доктору физико-математических наук Владимиру Моисеевичу Пудалову за предоставление возможности работать над диссертацией, систематическую поддержку и полезные обсуждения;

Светославу Александровичу Кузьмичеву, посвятившему много времени и сил моему обучению и научному руководству, за привитие профессиональных навыков, интереснейшие обсуждения и совместное проведение экспериментов и обработку данных; за бескорыстную поддержку, неустанное внимание и колоссальное терпение;

профессору доктору физико-математических наук Ярославу Георгиевичу Пономареву за уникальные лекции, семинары и обсуждения, а также за предоставление возможности проведения экспериментов по крайне актуальной теме;

Петру Иваровичу Арсееву за рассмотрение работы, конструктивную критику и ценные замечания;

Елене Михайловне Шаныгиной за любовь, ответственность, тепло, помощь и внимание; за то, что сделала из меня человека, научила думать и дала возможность реализоваться; за живой интерес к моей работе и стилистическую работу над текстом;

Софье Николаевне Сокольской, которая очень хотела прийти на защиту диссертации, но по трагической случайности не смогла; тем не менее, проявившей исключительную порядочность, достойную подражания, и ответственное отношение;

Е. П. Хлыбову, Л. Ф. Куликовой, Н. Д. Жигадло, Ю. Ф. Ельцеву, А. В. Садакову, К. С. Первакову, С. М. Казакову, А. Н. Васильеву, Д. А. Чарееву, Th. Wolf, T. Nanke, C. Hess, B. Behr, R. Klingeler, B. Buchner, за синтез и характеризацию образцов;

Георгию Исаевичу Липкину, выдающемуся Учителю и потрясающему Человеку, раскрывшему во мне любовь к математике;

Ларисе Ивановне Гнеушевой, Андрею Владимировичу Кондратьеву, Георгию Шотовичу Гоциридзе, Владимиру Васильевичу Керженцеву, Камилле Алексеевне Яблонской, Сергею Николаевичу Чеснокову за уроки и семинары.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. *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. **130**, 3296 (2008).
2. Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono. *Iron-Based Layered Superconductor: $LaOFeP$* // J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).
3. М.В. Садовский. *Высокотемпературная сверхпроводимость в слоистых соединениях на основе железа* // УФН **178**, 1243 (2008).
4. А.Л. Ивановский. *Новые высокотемпературные сверхпроводники на основе оксиарсенидов редкоземельных и переходных металлов и родственных фаз: синтез, свойства и моделирование* // УФН **178**, 1273 (2008).
5. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. *Новый класс высокотемпературных сверхпроводников в $FeAs$ -системах* // УФН **178**, 1307 (2008).
6. G.R. Stewart. *Superconductivity in iron compounds* // Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 (2011).
7. M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt. *Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$* // Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).
8. S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, T. Yanagi, M. Hirano, H. Hosono. *Superconductivity Induced by Co-Doping in Quaternary Fluoroarsenide $CaFeAsF$* // J. Am. Chem. Soc. **130**, 14428 (2008).
9. H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, J. Shimoyama. *Superconductivity at 17 K in $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$: a new superconducting layered pnictide oxide with a thick perovskite oxide layer* // Supercond. Sci. Technol. **22**, 075008 (2009).
10. S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaka, M. Nohara. *Superconductivity at 38 K in Iron-Based Compound with Platinum-Arsenide Layers $Ca_{10}(Pt_4As_8)(Fe_{2-x}Pt_xAs_2)_5$* // J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 093704 (2011).
11. N. Katayama, K. Kudo, S. Onari, T. Mizukami, K. Sugawara, Y. Sugiyama, Y. Kitahama, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, M. Nohara, H. Sawa. *Superconductivity in $Ca_{1-x}La_xFeAs_2$: A Novel 112-Type Iron Pnictide with Arsenic Zigzag Bonds* // J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 123702 (2013).
12. H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, T. Tohei, Y. Ikuhara, Y. Gotoh, H. Fujihisa, K. Kataoka, H. Eisaki, J. Shimoyama. *A New Layered Iron Arsenide Superconductor: $(Ca,Pr)FeAs_2$* // J. Am. Chem. Soc. **136**, 846 (2014).

-
13. K. Kudo, T. Mizukami, Y. Kitahama, D. Mitsuoka, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, Y. Hiraoka, M. Nohara. *Enhanced Superconductivity up to 43 K by P/Sb Doping of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$* // J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 025001 (2014).
 14. C. de la Cruz, Q. Huang, J.W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, J.L. Zarestky, H.A. Mook, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, P. Dai. *Magnetic Order versus superconductivity in the Iron-based layered $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ systems* // Nature **453**, 899 (2008).
 15. H.H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F.J. Litterst, M. Kraken, M.M. Korshunov, I. Eremin, S.L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, B. Büchner. *Commensurate Spin Density Wave in LaFeAsO : A Local Probe Study* // Phys. Rev. Lett. **101**, 077005 (2008).
 16. A.A. Abrikosov. *Theory of High- T_c Superconducting Cuprates Based on Experimental Evidence* // Physica C **154**, 317 (1999).
 17. M. Fujioka, S.J. Denholme, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, Y. Takuma, Y. Aichi, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura, Y. Takano. *High-quality single crystals of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ using CsCl flux method* // arXiv:1401.5611 [неопубликовано].
 18. I.I. Mazin, J. Schmalian. *Pairing Symmetry and Pairing State in Ferropnictides: Theoretical Overview* // Physica C **469**, 614 (2009).
 19. R.H. Liu, T. Wu, G. Wu, H. Chen, X.F. Wang, Y.L. Xie, J.J. Yin, Y.J. Yan, Q.J. Li, B.C. Shi, W.S. Chu, Z.Y. Wu, X.H. Chen. *A Large Iron Isotope Effect in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$* // Nature **459**, 64 (2009).
 20. L. Boeri, O.V. Dolgov, and A.A. Golubov. *Electron-phonon properties of pnictide superconductors* // Physica C **469**, 628 (2009).
 21. Г.М. Элиашберг. *Взаимодействие электронов с колебаниями решетки в сверхпроводнике* // ЖЭТФ **38**, 966 (1960).
 22. I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, M.H. Du. *Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
 23. A.V. Chubukov. *Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors* // Ann. Rev. Cond. Matt. Phys. **3**, 57 (2012).
 24. S. Maiti, M.M. Korshunov, A.V. Chubukov. *Gap symmetry in KFe_2As_2 and the $\cos 4\theta$ gap component in LiFeAs* // Phys. Rev. B **85**, 014511 (2012).
 25. M. Khodas, A.V. Chubukov. *Inter-pocket pairing and gap symmetry in Fe-based superconductors with only electron pockets* // Phys. Rev. Lett. **108**, 247003 (2012).
 26. S. Onari, H. Kontani, M. Sato. *Structure of neutron-scattering peaks in both s^{++} -wave and s^{\pm} -wave states of an iron pnictide superconductor* // Phys. Rev. B **81**, 060504(R) (2010).
 27. E.Z. Kuchinskii, I.A. Nekrasov, M.V. Sadovskii. *Anion height dependence of T_c and density of states in iron based superconductors* // Pis'ma ZhETF **91**, 567 (2010).

-
28. E. van Heumen, J. Vuorinen, K. Koepernik, F. Masee, Y. Huang, M. Shi, J. Klei, J. Goedkoop, M. Lindroos, J. van den Brink, M.S. Golden. *Existence, Character, and Origin of Surface-Related Bands in the High Temperature Iron Pnictide Superconductor $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$* // Phys. Rev. Lett. **106**, 027002 (2011).
29. Y. Yin, M. Zech, T.L. Williams, J.E. Hoffman. *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy on iron-pnictides* // Physica C **469**, 535 (2009).
30. H. Nakamura, M. Machida, T. Koyama, N. Hamada. *First-Principles Study for the Anisotropy of Iron-Based Superconductors toward Power and Device Applications* // J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123712 (2009).
31. В.А. Москаленко. *Сверхпроводимость металлов с учетом перекрытия энергетических полос* // Физ. Мет. Металл. **8**, 503 (1959).
32. В.А. Москаленко. *Теория сверхпроводников с перекрывающимися энергетическими полосами* // УФН **113**, 340 (1974).
33. H. Suhl, B.T. Matthias, L.R. Walker. *Bardeen—Cooper—Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands* // Phys. Rev. Lett. **3**, 552 (1959).
34. Z.A. Ren, G.C. Che, X.L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao. *Superconductivity and Phase Diagram in the Iron-based Arsenic-oxides $ReFeAsO_{1-\delta}$ ($Re = rare\ earth\ metal$) without F-Doping* // Eur. Phys. Lett. **83**, 17002 (2008).
35. A. Ricci, M. Fratini, A. Bianconi. *The tetragonal to orthorhombic structural phase transition in multiband FeAs-based superconductors* // J. Supercond. Nov. Magn. **22**, 305 (2009).
36. T. Nomura, S.W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P.V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A.L. Shluger, H. Hosono. *Crystallographic Phase Transition and High- T_c Superconductivity in $LaFeAsO:F$* // Supercond. Sci. Technol. **21**, 125028 (2008).
37. S. Margadonna, Y. Takabayashi, M.T. McDonald, M. Brunelli, G. Wu, R.H. Liu, X.H. Chen, K. Prassides. *Crystal structure and phase transitions across the metal-superconductor boundary in the $SmFeAsO_{1-x}F_x$ ($0 < x < 0.20$) family* // Phys. Rev. B **79**, 014503 (2009).
38. S. Lebegue, Z.P. Yin, W.E. Pickett. *The delicate electronic and magnetic structure of the $LaFePnO$ system ($Pn = pnictogen$)* // New J. Phys. **11**, 025004 (2009).
39. F. Ma, Z.Y. Lu, T. Xiang. *Antiferromagnetic superexchange interactions in $LaOFeAs$* // Phys. Rev. B **78**, 224517 (2008)
40. M.A. McGuire, A.D. Christianson, A.S. Sefat, B.C. Sales, M.D. Lumsden, R. Jin, E.A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J.W. Brill, R.P. Hermann, M.T. Sougrati, F. Grandjean, G.J. Long. *Phase transitions in $LaFeAsO$: structural, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Mossbauer spectra* // Phys. Rev. B **78**, 094517 (2008).

-
41. H. Luetkens, H.H. Klauss, R. Khasanov, A. Amato, R. Klingeler, I. Hellmann, N. Leps, A. Kondrat, C. Hess, A. Köhler, G. Behr, J. Werner, B. Büchner. *Field and Temperature Dependence of the Superfluid Density in LaFeAsO_{1-x}F_x Superconductors: A Muon Spin Relaxation Study* // Phys. Rev. Lett. **101**, 097009 (2008).
42. C.W. Chu, B. Lorenz. *High Pressure Studies on Fe-Pnictide Superconductors* // Physica C **469**, 385 (2009).
43. K. Ishida, Y. Nakai, H. Hosono. *To What Extent Iron-Pnictide Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report* // J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 062001 (2009).
44. G.F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W.Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J.L. Luo, N.L. Wang. *Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered CeO_{1-x}F_xFeAs* // Phys. Rev. Lett. **100**, 247002 (2008).
45. Z.A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, Z.-X. Zhao. *Superconductivity at 52 K in iron-based F-doped layered quaternary compound Pr[O_{1-x}F_x]FeAs* // Mat. Res. Inn. **12**, 105 (2008).
46. Z.A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao. *Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound Nd[O_{1-x}F_x]FeAs* // Eur. Phys. Lett. **82**, 57002 (2008).
47. Z.A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.L. Shen, Zheng-Cai, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao. *Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound Sm[O_{1-x}F_x]FeAs* // Chin. Phys. Lett. **25**, 2215 (2008).
48. E.P. Khlybov, O.E. Omelyanvsky, A. Zaleski, A.V. Sadakov, D.R. Gizatulin, L.F. Kulikova, I.E. Kostuleva, V.M. Pudalov. *Magnetic and Superconducting Properties of FeAs-based High-T_c Superconductors with Gd* // Pis'ma ZhETF **90**, 429 (2009).
49. J.-W.G. Bos, G.B.S. Penny, J.A. Rodgers, D.A. Sokolov, A.D. Huxley, J.P. Attfield. *High pressure synthesis of late rare earth RFeAs(O,F) superconductors; R = Tb and Dy* // Chem. Comm. **31**, 3634 (2008).
50. L.J. Li, Y.K. Li, Z. Ren, Y.K. Luo, X. Lin, M. He, Q. Tao, Z.W. Zhu, G.H. Cao, Z.A. Xu. *Superconductivity above 50 K in Tb_{1-x}Th_xFeAsO* // Phys. Rev. B **78**, 132506 (2008).
51. N.D. Zhigadlo, S. Katrych, S. Weyeneth, R. Puzniak, P. Moll, Z. Bukowski, J. Karpinski, H. Keller, B. Batlogg. *Th substituted SmFeAsO: structural details and superconductivity with T_c above 50 K* // Phys. Rev. B **82**, 064517 (2010).
52. C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao and Z. Xu. *Thorium-doping induced superconductivity up to 56 K in Gd_{1-x}Th_xFeAsO* // Eur. Phys. Lett. **83**, 67006 (2008).

-
53. M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Ozaki, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura, Y. Takano. *Phase diagram and superconductivity at 58.1 K in α -FeAs-free $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // Supercond. Sci. Technol. **26**, 085023 (2013).
54. J. Yang, Z.-C. Li, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou and Z.-X. Zhao. *Superconductivity at 53.5 K in $\text{GdFeAsO}_{1-\delta}$* // Supercond. Sci. Technol. **21**, 082001 (2008).
55. H.-H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, X. Zhu. *Superconductivity at 25 K in hole doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$* // Eur. Phys. Lett. **82**, 17009 (2008).
56. G. Wu, H. Chen, Y.L. Xie, Y.J. Yan, T. Wu, R.H. Liu, X.F. Wang, D.F. Fang, J.J. Ying, X.H. Chen. *Superconductivity induced by oxygen deficiency in Sr-doped LaOFeAs* // Phys. Rev. B **78**, 092503 (2008).
57. S. Singh, J. Prakash, D. Srikala, A.K. Singh, S. Patnaik, A.K. Ganguli. *Potassium fluoride doped LaOFeAs multiband superconductors: Evidence for extremely high upper critical field* // Eur. Phys. Lett. **84**, 57003 (2008).
58. G. Fuchs, S.-L. Drechsler, N. Kozlova, G. Behr, A. Koehler, J. Werner, K. Nenkov, C. Hess, R. Klingeler, J.E. Hamann-Borrero, A. Kondrat, M. Grobosch, A. Narduzzo, M. Knupfer, J. Freudenberger, B. Büchner, L. Schultz. *High-Field Pauli-Limiting Behavior and Strongly Enhanced Upper Critical Magnetic Fields near the Transition Temperature of an Arsenic-Deficient $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}_{1-\delta}$ Superconductor* // Phys. Rev. Lett. **101**, 237003 (2008).
59. J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J.W. Lynn, Y. Chen, M.A. Green, G.F. Chen, G. Li, Z. Li, J.L. Luo, N.L. Wang, P. Dai. *Structural and magnetic phase diagram of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and its relation to high-temperature superconductivity* // Nature Mat. **7**, 953 (2008).
60. H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O.J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, B. Buchner. *The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor* // Nature Mat. **8**, 305 (2009).
61. A.S. Sefat, A. Huq, M.A. McGuire, R. Jin, B.C. Sales, D. Mandrus. *Superconductivity in Co-doped LaFeAsO* // Phys. Rev. B **78**, 104505 (2008).
62. G. Cao, C. Wang, Z. Zhu, S. Jiang, Y. Luo, S.C.Z. Ren, Q. Tao, Y. Wang, Z. Xu. *Superconductivity induced by cobalt doping in iron-based oxyarsenides* // Phys. Rev. B **79**, 054521 (2009).
63. M. Fratini, R. Caivano, A. Puri, A. Ricci, Z.-A. Ren, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, Z.-X. Zhao, L. Barba, G. Arrighetti, M. Polentarutti, A. Bianconi. *The effect of internal pressure on the tetragonal to monoclinic structural phase transition in ReOFeAs : the case of NdOFeAs* // Supercond. Sci. Technol. **21**, 092002 (2008).

-
64. W. Lu, J. Yang, X.L. Dong, Z.A. Ren, G.C. Che, Z.X. Zhao. *Pressure effect on superconducting properties of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x = 0.11$) superconductor* // New J. Phys. **10**, 063026 (2008).
65. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono. *Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$* // Nature **453**, 376 (2008).
66. D.A. Zocco, J.J. Hamlin, R.E. Baumbach, M.B. Maple, M.A. McGuire, A.S. Sefat, B.C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, J.R. Jeffries, S.T. Weir, Y.K. Vohra. *Effect of pressure on the superconducting critical temperature of $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ and $\text{CeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{FeAs}$* // Physica C **468**, 2229 (2008).
67. G. Garbarino, P. Toulemonde, M. Alvarez-Murga, A. Sow, M. Mezouar, M. Nunez-Regueiro. *Correlated pressure effects on the structure and superconductivity of $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$* // Phys. Rev. B **78**, 100507(R) (2008).
68. H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko. *Superconductivity under high pressure in LaFeAsO* // J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 113712 (2008).
69. C. Wang, S. Jiang, Q. Tao, Z. Ren, Y. Li, L. Li, C. Feng, J. Dai, G. Cao, Z. Xu. *Superconductivity in $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$: effect of chemical pressures and bond covalency* // Eur. Phys. Lett. **86**, 47002 (2009).
70. B. Lorenz, K. Sasmal, R.P. Chaudhury, X.H. Chen, R.H. Liu, T. Wu, C. W. Chu. *Effect of pressure on the superconducting and spin-density-wave states of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // Phys. Rev. B **78**, 012505 (2008).
71. N. Takeshita, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, T. Ito. *Remarkable suppression of T_c by pressure in NdFeAsO_{1-y} ($y = 0.4$)* // J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 075003 (2008).
72. C.W. Chu, B. Lorenz. *High pressure studies on Fe-Pnictide Superconductors without F-Doping* // Eur. Phys. Lett. **83**, 17002 (2008).
73. A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, R. Jin, J. Y. Howe, D. Mandrus. *Electron Correlations in the Low Carrier Density $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ Superconductor ($T_c = 28$ K)* // Phys. Rev. B **77**, 174503 (2008).
74. G.F. Chen, Z. Li, G. Li, J. Zhou, D. Wu, J. Dong, W.Z. Hu, P. Zheng, Z.J. Chen, H.Q. Yuan, J. Singleton, J.L. Luo, N.L. Wang. *Superconducting Properties of the Fe-Based Layered Superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$* // Phys. Rev. Lett. **101**, 057007 (2008)
75. W. Lu, X.-L. Shen, J. Yang, Z.-C. Li, W. Yi, Z.-A. Ren, X.-L. Dong, G.-C. Che, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao. *Superconductivity at 41.0 K in the F-doped $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // Supercond. Sci. Technol. **148**, 168 (2008).
76. C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada. *Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln}=\text{La},\text{Nd}$)* // J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083704 (2008).

- 77 D. S. Johnston. *The Puzzle of High Temperature Superconductivity in Layered Iron Pnictides and Chalcogenides* // Adv. Phys. **59**, 803 (2010).
78. G.F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W.Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J.L. Luo, N.L. Wang. *Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered $CeO_{1-x}F_xFeAs$* // Phys. Rev. Lett. **100**, 247002 (2008).
79. J.-W. G. Bos, P. Jeglic, E. Suard, M. Brunelli, D. Arcon, S. Margadonna. *Influence of the Nd^{3+} Moments on the Magnetic Behaviour of the Oxypnictides superconductors $NdFeAsO_{1-x}F_x$* // Phys. Rev. B **79**, 094515 (2009).
80. H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P.M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo. *^{75}As NQR/NMR Studies on Oxygen-deficient Iron-based Oxypnictide Superconductors $LaFeAsO_{1-y}$ ($y = 0, 0.25, 0.4$) and $NdFeAsO_{0.6}$* // J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093704 (2008).
81. T.Y. Chen, Z. Tesanovic, R.H. Liu, X.H. Chen, C.L. Chien. *A BCS-like gap in the superconductor $SmFeAsO_{0.85}F_{0.15}$* // Nature **453**, 1224 (2008).
82. Y. Ma, Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang. *One step synthesis of $SmO_{1-x}F_xFeAs$ bulks with $T_c = 54.6$ K: High upper critical field and critical current density* // Chin. Phys. Lett. **26**, 037401 (2009).
83. Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang, Y. Ma, H. Yang, H.-H. Wen. *Superconducting properties of $SmO_{1-x}F_xFeAs$ wires with $T_c = 52$ K prepared by the powder-in-tube method* // Supercond. Sci. Technol. **21**, 112001 (2008).
84. P. Cheng, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, G. Mu, H. Luo, Z. Wang, H.-H. Wen. *Superconductivity at 36 K in Gadolinium-arsenide Oxides $GdO_{1-x}F_xFeAs$* // Sci. Chin. G **51**, 719 (2008).
85. J.A. Rodgers, G.B.S. Penny, A. Marcinkova, J.W.G. Bos, D.A. Sokolov, A. Kusmartseva, A.D. Huxley, J.P. Attfield. *Suppression of the Superconducting Transition in $RFeAsO_{1-x}F_x$ for $R = Tb, Dy, Ho$* // Phys. Rev. B **80**, 052508 (2009).
86. J. Yang, X.-L. Shen, W. Lu, Wei Yi, Z.-C. Li, Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao. *Superconductivity in some heavy rare-earth iron arsenide $REFeAsO_{1-\delta}$ ($RE = Ho, Y, Dy$ and Tb) compounds* // New J. Phys. **11**, 025005 (2009).
87. I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, M.V. Sadovskii. *High Temperature Superconductivity in Transition Metal Oxypnictides: a Rare-Earth Puzzle?* // Pis'ma ZhETF **87**, 647 (2008).
88. D.J. Singh, M.H. Du. *Density functional study of $LaFeAsO_{1-x}F_x$: a low carrier density superconductor near itinerant magnetism* // Phys. Rev. Lett. **100**, 237003 (2008).
89. K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki. *Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $LaFeAsO_{1-x}F_x$* // Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).

-
90. C. Liu, T. Kondo, M. E. Tillman, R. Gordon, G. D. Samolyuk, Y. Lee, C. Martin, J. L. McChesney, S. Bud'ko, M. A. Tanatar, E. Rotenberg, P. C. Canfield, R. Prozorov, B. N. Harmon, A. Kaminski. *Fermi surface and strong coupling superconductivity in single crystal NdFeAsO_{1-x}F_x* // arXiv:0806.2147v3 [неопубликовано].
91. W. Malaeb, T. Yoshida, T. Kataoka, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono. *Photoemission Study of the Electronic Structure of LaFeAsO_{1-x}F_x and LaFePO_{1-x}F_x* // J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 69 (2008).
92. C. Gadermaier, V.V. Kabanov, A.S. Aleksandrov, L. Stojchevska, T. Mertelj, C. Manzoni, G. Cerullo, N.D. Zhigadlo, J. Karpinski, Y.Q. Cai, X. Yao, Y. Toda, M. Oda, S. Sugai, D. Mihailovic. *Strain-induced enhancement of the electron energy relaxation in strongly correlated superconductors* // Phys. Rev. X **4**, 011056 (2014).
93. U. Welp, R. Xie, A.E. Koshelev, W.K. Kwok, P. Cheng, L. Fang, H.-H. Wen. *Calorimetric determination of the upper critical fields and anisotropy of NdFeAsO_{1-x}F_x single crystals* // Phys. Rev. B **78**, 140510(R) (2008).
94. Y. Jia, P. Cheng, L. Fang, H. Luo, H. Yang, C. Ren, L. Shan, C. Gu, H.-H. Wen. *Critical fields and anisotropy of NdFeAsO_{0.82}F_{0.18} single crystals* // Appl. Phys. Lett. **93**, 032503 (2008).
95. J. Jaroszynski, F. Hunte, L. Balicas, Y.-J. Jo, I. Raicevic, A. Gurevich, D.C. Larbalestier, F.F. Balakirev, L. Fang, P. Cheng, Y. Jia, H.H. Wen. *Upper critical fields and thermally-activated transport of NdFeAsO_{0.7}F_{0.3} single crystal* // Phys. Rev. B **78**, 174523 (2008).
96. A. Narduzzo, M.S. Grbic, M. Pozek, A. Dulcic, D. Paar, A. Kondrat, C. Hess, I. Hellmann, R. Klingeler, J. Werner, A. Köhler, G. Behr, B. Büchner. *Upper critical field, penetration depth, and depinning frequency of the high-temperature superconductor LaFeAsO_{0.9}F_{0.1} studied by microwave surface impedance* // Phys. Rev. B **78**, 012507 (2008).
97. C. Senatore, R. Flükiger, M. Cantoni, G. Wu, R.H. Liu, X.H. Chen. *Upper critical fields well above 100 T for the superconductor SmFeAsO_{0.85}F_{0.15} with T_c = 46 K* // Phys. Rev. B **78**, 054514 (2008).
98. H. Yang, C. Ren, L. Shan, H.H. Wen. *Magnetization Relaxation and Collective Vortex Pinning in the Fe-Based Superconductor SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}* // Phys. Rev. B **78**, 092504 (2008)
99. X. Zhu, H. Yang, L. Fang, G. Mu, H.H. Wen. *Upper critical field, Hall effect and magnetoresistance in the iron-based layered superconductor LaFeAsO_{0.9}F_{0.1-δ}* // Super. Sci. Tech. **21**, 105001 (2008)
100. S. Weyeneth, R. Puzniak, U. Mosele, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, J. Karpinski, S. Kohout, J. Roos, H. Keller. *Anisotropy of superconducting single crystal SmFeAsO_{0.8}F_{0.2} studied by torque magnetometry* // J. Sup. Nov. Magn. **22**, 325 (2009).
101. R. Khasanov, H. Luetkens, A. Amato, H.-H. Klauss, Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z.-X. Zhao. *Muon-spin rotation studies of SmFeAsO_{0.85} and NdFeAsO_{0.85} superconductors* // Phys. Rev. B **78**, 092506 (2008).

-
102. N.R. Werthamer, E. Helfand, P.C. Hohenberg. *Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects* // Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
103. A. Dubroka, K. W. Kim, M. Roessle, V.K. Malik, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, C. Bernhard. *Superconducting energy gap and c-axis plasma frequency of $(Nd,Sm)O_{0.82}F_{0.18}FeAs$ superconductors from infrared ellipsometry* // Phys. Rev. Lett. **101**, 097011 (2008).
104. С.А. Кузьмичев, Т.Е. Кузьмичева, С.Н. Чесноков. *Определение констант электрон-фононного взаимодействия из экспериментальных зависимостей сверхпроводящих щелей от температуры в MgB_2* , Письма в ЖЭТФ **99**, 339 (2014).
105. Ya.G. Ponomarev, S.A. Kuzmichev, M.G. Mikheev, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, T.E. Shanygina, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, Th. Wolf. *Andreev spectroscopy of FeSe: evidence for two-gap superconductivity* // ZhETF **140**, 527 (2011).
106. M.V. Roslova, S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva, Y.A. Ovchenkov, M. Liu, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, A.V. Shevelkov, A.N. Vasiliev. *Crystal growth, transport phenomena and two gap superconductivity in the mixed alkali metal $(K_{1-z}Na_z)_xFe_{2-y}Se_2$ iron selenide* // CrystEngComm **16**, 6919 (2014).
107. M. Abdel-Hafiez, P.J. Pereira, S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva, V.M. Pudalov, L. Harnagea, A.A. Kordyuk, A.V. Silhanek, V.V. Moshchalkov, B. Shen, H.-H. Wen, A.N. Vasiliev, and Xiao-Jia Chen. *Lower critical field and SNS-Andreev spectroscopy of 122-arsenides: Evidence of nodeless superconducting gap* // Phys. Rev. B **90**, 054524 (2014).
108. A.D. Christianson, M.D. Lumsden, O. Delaire, M.B. Stone, D.L. Abernathy, M.A. McGuire, A.S. Sefat, R. Jin, B.C. Sales, D. Mandrus, E.D. Mun, P.C. Canfield, J.Y.Y. Lin, M. Lucas, M. Kresch, J.B. Keith, B. Fultz, E.A. Goremychkin, R.J. McQueeney. *Phonon Density of States of $LaFeAsO_{1-x}F_x$* // Phys. Rev. Lett. **101**, 157004 (2008).
109. I. Eremin, J. Knolle, R. M. Fernandes, J. Schmalian, A. V. Chubukov. *Antiferromagnetism in Iron-Based Superconductors: Selection of Magnetic Order and Quasiparticle Interference* // J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 061015 (2014).
110. T.A. Maier, D.J. Scalapino. *Theory of neutron scattering as a probe of the superconducting gap in the iron pnictides* // Phys. Rev. B **78**, 020514(R) (2008).
111. M.M. Korshunov, I. Eremin. *Theory of magnetic excitations in iron-based layered superconductors* // Phys. Rev. B **78**, 140509(R) (2008).
112. М. М. Коршунов. *Сверхпроводящее состояние в соединениях железа и спин-флуктуационная теория спаривания* // УФН **184**, 882 (2014).
113. D. Parker, O.V. Dolgov, M.M. Korshunov, A.A. Golubov, I.I. Mazin. *NMR relaxation rate in superconducting pnictides: extended s^{\pm} scenario* // Phys. Rev. B **78**, 134524 (2008).
114. N.F. Berk, J.R. Schrieffer. *Effect of Ferromagnetic Spin Correlations on Superconductivity* // Phys. Rev. Lett. **17**, 433 (1966).

-
115. Ю.А. Изюмов. *Спин-флуктуационный механизм высокотемпературной сверхпроводимости и симметрия параметра порядка* // УФН **169**, 225 (1999).
116. H. Mukuda, N. Terasaki, M. Yashima, H. Nishimura, Y. Kitaoka, A. Iyo. *Novel superconducting characteristics and unusual normal-state properties in iron-based pnictide superconductors: $^{57}\text{FeNMR}$ and $^{75}\text{AsNQR/NMR}$ studies in REFeAsO_{1-y} ($\text{RE} = \text{La, Pr, Nd}$) and $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$* // Physica C **469**, 559 (2009).
117. J. Zhang, R. Sknepnek, R.M. Fernandes, J. Schmalian. *Orbital coupling and superconductivity in the iron pnictides* // Phys. Rev. B **79**, 220502 (2009).
118. P.J. Hirschfeld, M.M. Korshunov, I.I. Mazin. *Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors* // Rep. Prog. Phys. **74**, 124508 (2011).
119. A.A. Golubov, I.I. Mazin. *Effect of magnetic and nonmagnetic impurities on highly anisotropic superconductivity* // Phys. Rev. B **55**, 15146 (1997).
120. D.V. Efremov, M.M. Korshunov, O.V. Dolgov, A.A. Golubov, P.J. Hirschfeld. *Disorder induced transition between s^\pm and s^{++} states in two-band superconductors* // Phys. Rev. B **84**, 180512(R) (2011).
121. D.V. Efremov, A.A. Golubov, O.V. Dolgov. *Manifestation of impurity induced $s^\pm \rightarrow s^{++}$ transition: multiband model for dynamical response functions* // New J. Phys. **15**, 013002 (2013).
122. S. Onari, H. Kontani. *Violation of Anderson's Theorem for the Sign-Reversing s -Wave State of Iron-Pnictide Superconductors* // Phys. Rev. Lett. **104**, 177001 (2009).
123. M. Sato, Y. Kobayashi, S.C. Lee, H. Takahashi, E. Satomi, Y. Miura. *Studies on Effects of Impurity Doping and NMR Measurements of La 1111 and/or Nd 1111 Fe-Pnictide Superconductors* // J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 014710 (2010).
124. S.V. Borisenko, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky, T.K. Kim, I.V. Morozov, A.N. Yaresko, A.A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, B. Büchner. *Superconductivity without Nesting in LiFeAs* // Phys. Rev. Lett. **105**, 067002 (2010).
125. T. Qian, X.P. Wang, W.C. Jin, P. Zhang, P. Richard, G. Xu, X. Dai, Z. Fang, J.G. Guo, X.L. Chen, H. Ding. *Absence of a Holelike Fermi Surface for the Iron-Based $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ Superconductor Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy* // Phys. Rev. Lett. **106**, 187001 (2011).
126. S. Pandey, A.V. Chubukov, M. Khodas. *Spin resonance in AFe_2Se_2 with s -wave pairing symmetry* // Phys. Rev. B **88**, 224505 (2013).
127. G. Lee, H.S. Ji, Y. Kim, C. Kim, K. Haule, G. Kotliar, B. Lee, S. Khim, K.H. Kim, K.S. Kim, K.-S. Kim, and J.H. Shim. *Orbital Selective Fermi Surface Shifts and Mechanism of High T_c Superconductivity in Correlated AFeAs ($A = \text{Li, Na}$)* // Phys. Rev. Lett. **109**, 177001 (2012).
128. T. Saito, S. Onari, H. Kontani. *Orbital fluctuation theory in iron pnictides: Effects of As-Fe-As bond angle, isotope substitution, and Z^2 -orbital pocket on superconductivity* // Phys. Rev. B **82**, 144510 (2010).

-
129. H. Kontani, S. Onari. *Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides: Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model* // Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
130. J. Ishizuka, T. Yamada, Y. Yanagi, Y. Ono. *Local correlation effects on the s_{\pm} - and s_{++} -wave superconductivities mediated by magnetic and orbital fluctuations in the 5-orbital Hubbard model for iron pnictides* // J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 073702 (2011).
131. A.J. Leggett. *Number-Phase Fluctuations in Two-Band Superconductors* // Prog. Theor. Phys. **36**, 901 (1966).
132. Ya.G. Ponomarev, S.A. Kuzmichev, M.G. Mikheev, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, N.Z. Timergaleev, A.V. Yarigin, E.G. Maksimov, S.I. Krasnosvobodtsev, A.V. Varlashkin, M.A. Hein, G. Muller, H. Piel, L.G. Sevastyanova, O.V. Kravchenko, K.P. Burdina, B.M. Bulychev. *Evidence for a two-band behavior of MgB_2 from point-contact and tunneling spectroscopy* // Solid State Comm. **111**, 513 (2004).
133. Ya G. Ponomarev, S.A. Kuzmichev, M.G. Mikheev, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, H.H. Van, B.M. Bulychev, E.G. Maksimov, S.I. Krasnosvobodtsev. *Leggett's Mode in $Mg_{1-x}Al_xB_2$* // Pis'ma ZhETF **85**, 52 (2007).
134. F.J. Burnell, J. Hu, M.M. Parish, B.A. Bernevig. *Leggett mode in a strong-coupling model of iron arsenide superconductors* // Phys. Rev. B **82**, 144506 (2010).
135. Y. Ota, M. Machida, T. Koyama. *Variety of c-Axis Collective Excitations in Layered Multigap Superconductors* // Phys. Rev. Lett. **106**, 157001 (2011).
136. S.-Z. Lin, X. Hu. *Massless Leggett Mode in Three-Band Superconductors with Time-Reversal-Symmetry Breaking* // Phys. Rev. Lett. **108**, 177005 (2012).
137. K. Seo, B.A. Bernevig, J. Hu. *Pairing Symmetry in a Two-Orbital Exchange Coupling Model of Oxypnictides* // Phys. Rev. Lett. **101**, 206404 (2008).
138. M.M. Parish, J. Hu, B.A. Bernevig. *Experimental consequences of the s -wave $\cos(kx)\cdot\cos(ky)$ superconductivity in the iron-pnictides* // Phys. Rev. B **78**, 144514 (2008).
139. P. Seidel. *Josephson effects in iron based superconductors* // Supercond. Sci. Technol. **24**, 043001 (2011).
140. D. Daghero, R.S. Gonnelli. *Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy* // Supercond. Sci. Technol. **23**, 043001 (2010).
141. D. Daghero, M. Tortello, G.A. Ummarino, R.S. Gonnelli. *Directional point-contact Andreev-reflection spectroscopy of Fe-based superconductors: Fermi surface topology, gap symmetry, and electron-boson interaction* // Rep. Prog. Phys. **74**, 124509 (2011).
142. C.J. Müller, J.M. van Ruitenbeek, L.J. de Longh. *Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction* // Physica C **191**, 485 (1992).
143. Ю.В. Шарвин. *Об одном возможном методе исследования поверхности Ферми* // ЖЭТФ **48**, 984 (1965).

-
144. G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk. *Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion* // Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
145. D. Daghero, M. Tortello, R.S. Gonnelli, V.A. Stepanov, N.D. Zhigadlo, J. Karpinski. *Evidence for two-gap nodeless superconductivity in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ from point-contact Andreev-reflection spectroscopy* // Phys. Rev. B **80**, 060502(R) (2009).
146. R.S. Gonnelli, D. Daghero, M. Tortello, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, J.S. Kim, R.K. Kremer. *Point-contact Andreev-reflection spectroscopy in $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Sm}$): Possible evidence for two nodeless gaps* // Physica C **469**, 512 (2009).
147. J. Karpinski, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, P. Moll, S. Weyeneth, H. Keller, R. Puzniak, M. Tortello, D. Daghero, R. Gonnelli, I. Maggio-Aprile, Y. Fasano, O. Fischer, K. Rogacki, B. Batlogg. *Single crystals of $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) and $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$: Growth, structure and superconducting properties* // Physica C **469**, 370 (2009).
148. Y.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, I.K. Yanson, G. Fuchs, S. Haindl, M. Kidszun, L. Schultz, B. Holzapfel. *Point-contact study of $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Sm}$) superconducting films* // Super. Sci. Tech. **24**, 065010 (2010).
149. M. Tortello, D. Daghero, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, J. Jiang, J.D. Weiss, E.E. Hellstrom, R.S. Gonnelli. *Multigap superconductivity and strong electron-boson coupling in Fe-based superconductors: A point-contact Andreev-reflection study of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals* // Phys. Rev. Lett. **105**, 237002 (2010).
150. R.S. Gonnelli, D. Daghero, M. Tortello, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, J.S. Kim, R.K. Kremer. *Coexistence of two order parameters and a pseudogaplike feature in the iron-based superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // Phys. Rev. B **79**, 184526 (2009).
151. D. Daghero, M. Tortello, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, F. Bernardini, M. Tropeano, M. Putti, R.S. Gonnelli. *Effects of isoelectronic Ru substitution at the Fe site on the energy gaps of optimally F-doped SmFeAsO* // Super. Sci. Tech. **25**, 084012 (2012).
152. N. Miyakawa, M. Minematsu, S. Kawashima, K. Ogata, K. Miyazawa, H. Kito, P. M. Shirage, H. Eisaki, A. Iyo. *Probing the Superconducting Gap from Tunneling Conductance on $\text{NdFeAsO}_{0.7}$ with $T_C = 51 \text{ K}$* // J. Supercond. Nov. Magn. **23**, 575 (2010).
153. M. Tanaka, D. Shimada. *Observation of multiple gap structures using $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -GaAs tunneling junction* // J. Supercon. Nov. Magn. **24**, 1491 (2011).
154. P. Samuely, P. Szabo, Z. Pribulova, M.E. Tillman, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield. *Possible two-gap superconductivity in $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ probed by point-contact Andreev-reflection spectroscopy* // Supercond. Sci. Technol. **22**, 014003 (2009).

-
155. Y.L. Wang, L. Shan, L. Fang, P. Cheng, C. Ren, H.H. Wen. *Multiple gaps in $\text{SmFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ revealed by point-contact spectroscopy* // Supercond. Sci. Technol. **22**, 015018 (2009).
156. K.A. Yates, K. Morrison, J.A. Rodgers, G.B.S. Penny, J.W.G. Bos, J.P. Attfield, L.F. Cohen. *Investigation of superconducting gap structure in $\text{TbFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ using point contact Andreev reflection* // New J. Phys. **11**, 025015 (2009).
157. L. Shan, Y. Wang, X. Zhu, G. Mu, L. Fang, C. Ren, H.H. Wen. *Point-contact spectroscopy of iron-based layered superconductor $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}\text{FeAs}$* // EPL **83**, 57004 (2008).
158. K.A. Yates, L.F. Cohen, Z.A. Ren, J. Yang, W. Lu, X.L. Dong and Z.X. Zhao. *Point contact Andreev reflection spectroscopy of $\text{NdFeAsO}_{0.85}$* // Supercond. Sci. Technol. **21**, 092003 (2008).
159. M. Le Tacon, M. Krisch, A. Bosak, J.W.G. Bos, S. Margadonna. *Phonon density of states in $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // Phys. Rev. B **78**, 140505 (2008).
160. A. Sugimoto, T. Ekino, R. Ukita, K. Shohara, H. Okabe, J. Akimitsu, A.M. Gabovich. *Scanning tunneling spectroscopy and break junction spectroscopy on iron-oxypnictide superconductor $\text{NdFeAs}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1})$* // Physica C **470**, 1070 (2010).
161. T. Ekino, A. Sugimoto, H. Okabe, K. Shohara, R. Ukita, J. Akimitsu, A.M. Gabovich. *Tunneling break-junction spectroscopy on the superconductor $\text{NdFeAs}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1})$* // Physica C **470**, S358 (2010).
162. Y. Noat, T. Cren, V. Dubost, S. Lange, F. Debontridder, P. Toulemonde, J. Marcus, A. Sulpice, W. Sacks, D. Roditchev. *Disorder effects in pnictides: a tunneling spectroscopy study* // J. Phys.: Condens. Matt. **22**, 465701 (2010).
163. R. Jin, M.H. Pan, X.B. He, G. Li, D. Li, R.W. Peng, J.R. Thompson, B.C. Sales, A.S. Sefat, M.A. McGuire, D. Mandrus, J.F. Wendelken, V. Keppens, E.W. Plummer. *Electronic, magnetic and optical properties of two Fe-based superconductors and related parent compounds* // Supercond. Sci. Technol. **23**, 054005 (2010).
164. Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski, J. Fischer. *Local Quasiparticle Density of States of Superconducting $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Single Crystals: Evidence for Spin-Mediated Pairing* // Phys. Rev. Lett. **105**, 167005 (2010).
165. O. Millo, I. Asulin, O. Yuli, I. Felner, Z.-A. Ren, X.L. Shen, G.C. Che, Z.X. Zhao. *Scanning tunneling spectroscopy of $\text{SmFeAsO}_{0.85}$: Possible evidence for d-wave order parameter symmetry* // Phys. Rev. B **78**, 092505 (2008).
166. S. Kashiwaya, Y. Tanaka. *Tunneling effects on surface bound states in unconventional superconductors* // Rep. Prog. Phys. **63**, 1641 (2000).
167. Ya.G. Ponomarev, S.A. Kuzmichev, M.G. Mikheev, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, T. Hänke, C. Hess, G. Behr, R. Klingeler, B. Büchner. *Andreev spectroscopy of $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$* // Phys. Rev. B **79**, 224517 (2009).

168. L. Malone, J.D. Fletcher, A. Serafin, A. Carrington, H.H. Wills, N.D. Zhigadlo, Z. Bukowski, S. Katrych, J. Karpinski. *Magnetic penetration depth of single-crystalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_y$* // Phys. Rev. B **79**, 140501 (2009).
169. K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, Y. Matsuda. *Microwave penetration depth and quasiparticle conductivity of PrFeAsO_{1-y} single crystals: evidence for a full-gap superconductor* // Phys. Rev. Lett. **102**, 017002 (2009).
170. J. Prakash, S.J. Singh, S. Patnaik, A.K. Ganguli. *Upper critical field, superconducting energy gaps, and Seebeck coefficient in $\text{La}_{0.8}\text{Th}_{0.2}\text{OFeAs}$* // J. Phys.: Condens. Matt. **21**, 175705 (2009).
171. T. Kondo, A.F. Santander-Syro, O. Copie, C. Liu, M.E. Tillman, E.D. Mun, J. Schmalian, S.L. Bud'ko, M.A. Tanatar, P.C. Canfield, A. Kaminski. *Momentum Dependence of the Superconducting Gap in $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ Single Crystals Measured by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy* // Phys. Rev. Lett. **101**, 147003 (2008).
172. T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, K. Terashima, K. Sugawara, T. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono. *Superconducting Gap and Pseudogap in Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$* // J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 063708 (2008).
173. Y. Gallais, A. Sacuto, M. Cazayous, P. Cheng, L. Fang, H.H. Wen. *Temperature dependence and resonance effects in Raman scattering of phonons in $\text{NdFeAsO}_x\text{F}_{1-x}$ single crystals* // Phys. Rev. B **78**, 132509 (2008).
174. G. Mu, X. Zhu, L. Fang, L. Shan, C. Ren, H.-H. Wen. *Nodal Gap in Fe-Based Layered Superconductor $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-x}\text{FeAs}$ Probed by Specific Heat Measurements* // Chin. Phys. Lett. **25**, 2221 (2008).
175. C. Ren, Z.-S. Wang, H. Yang, X. Zhu, L. Fang, G. Mu, L. Shan, H.-H. Wen. *Linear Temperature Dependence of the Lower Critical Field H_{c1} in F-Doped LaOFeAs Superconductors* // arXiv:0804.1726 [неопубликовано].
176. S. Kawasaki, K. Shimada, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, G.Q. Zheng. *Two superconducting gaps in $\text{LaFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ revealed by ^{75}As nuclear quadrupole resonance* // Phys. Rev. B **78**, 220506(R) (2008).
177. K. Matano, Z.A. Ren, X.L. Dong, L.L. Sun, Z.X. Zhao, G.Q. Zheng. *Spin-singlet superconductivity with multiple gaps in $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$* // Eur. Phys. Lett. **83**, 57001 (2008).
178. Y. Nakai, S. Kitagawa, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono. *Systematic ^{75}As NMR study of the dependence of low-lying excitations on F doping in the iron oxypnictide $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // Phys. Rev. B **79**, 212506 (2009).
179. F. Hunte, J. Jaroszynski, A. Gurevich, D.C. Larbalestier, R. Jin, A.S. Sefat, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.K. Christen, D. Mandrus. *Two-band superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ at very high magnetic fields* // Nature **453**, 903 (2008).

180. Е.П. Попов, *Динамика систем автоматического регулирования* // ГИТТЛ, Москва (1954).
181. Я.Г. Пономарев, А.В. Рахманинова. *Автоматический мост для получения вольт-амперных характеристик нелинейных элементов* // ПТЭ **5**, 120 (1970).
182. С.А. Кузьмичев, диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. *Туннельная, андреевская и джозефсоновская спектроскопия двухщелевого сверхпроводника $Mg_{1-x}Al_xB_2$* (2010).
- 183 J. Moreland, J.W. Ekin. *Electron tunneling experiments using Nb–Sn “break” junctions* // J. Appl. Phys. **58**, 3888 (1985).
184. J.S. Tasi, Y. Kubo, H.M. Tabuchi. *Josephson Effects in the Ba-Y-Cu-O Compounds* // Phys. Rev. Lett. **58**, 1979 (1987).
185. R. K ummel, U. Gunsenheimer, R. Nicolsky. *Andreev scattering of quasiparticle wave packets and current-voltage characteristics of superconducting metallic weak links* // Phys. Rev. B **42**, 3992 (1990).
186. А.Ф. Andreev. *Теплопроводность промежуточного состояния сверхпроводников* // ЖЭТФ **46**, 1823 (1964).
187. М. Octavio, М. Tinkham, G.E. Blonder, Т.М. Klapwijk. *Subharmonic energy-gap structure in superconducting constrictions* // Phys. Rev. B **27**, 6739 (1983).
188. G.B. Arnold. *Superconducting tunneling without the tunneling Hamiltonian. II. Subgap harmonic structure* // J. Low Temp. Phys. **68**, 1 (1987).
189. J.C. Cuevas, A. Martin-Rodero, A.L. Yeyati. *Hamiltonian approach to the transport properties of superconducting quantum point contacts* // Phys. Rev. B **54**, 7366 (1996); A. Poenicke, J.C. Cuevas, M. Fogelstr om. *Subharmonic gap structure in d-wave superconductors* // *ibid.* **65**, 220510(R) (2002).
190. D. Averin, A. Bardas, *ac Josephson effect in a single quantum channel*. Phys. Rev. Lett. **75**, 1831 (1995).
191. Ya.G. Ponomarev, B.A. Aminov, M.A. Hein, H. Heinrichs, V.Z. Kresin, G. M uller, H. Piel, K. Rosner, S.V. Tchesnokov, E.B. Tsokur, D. Wehler, K. Winzer, A.V. Yarygin, K.T. Yusupov. *Josephson effect and single-particle tunneling in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ single-crystal break junctions* // Physica C **243**, 167 (1995).
192. B.A. Aminov, L.I. Leonyuk, T.E. Oskina, H. Piel, Y.G. Ponomarev, H.T. Rachimov, K. Sethupathi, M.V. Sudakova, D. Wehler. *Single Crystal Break Junctions* // Adv. Supercond. **V**, 1037 (1993).
193. Ya.G. Ponomarev, K.K. Uk, M.A. Lorenz // Inst. Phys. Conf. Ser. **167**, 241 (2000).
194. Я.Г. Пономарев, С.А. Кузьмичев, Н.М. Кадомцева, М.Г. Михеев, М.В. Судакова, С.Н. Чесноков, Е.Г. Максимов, С.И. Красносвободцев, Л.Г. Севастьянова, К.П. Бурдина, Б.М. Булычев. *Исследование сверхпроводящей системы $Mg_{1-x}Al_xB_2$*

методами туннельной и микроконтактной (андреевской) спектроскопии // Письма в ЖЭТФ **79**, 597 (2004).

195. S.A. Kuzmichev, T.E. Shanygina, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, M.V. Roslova, S. Wurmehl, B. Büchner. *Investigation of LiFeAs by means of “Break-junction” Technique* // Pis'ma ZhETF **95**, 604 (2012).

196. Кузьмичев С.А., Кузьмичева Т.Е., Болталин А.И., Морозов И.В. *Спектроскопия многократных андреевских отражений сверхпроводящего LiFeAs: анизотропия параметров порядка и их температурное поведение* // Письма в ЖЭТФ **98**, 816 (2013).

197. S.A. Kuzmichev, T.E. Shanygina, S.N. Tchesnokov, S.I. Krasnosvobodtsev, *Temperature Dependence of Superconducting Gaps in Mg_{1-x}Al_xB₂ System Investigated by SnS-Andreev Spectroscopy*, Solid State Comm. **152**, 119 (2012).

198. R.C. Dynes, J.P. Garno, G.B. Hertel, T.P. Orlando. *Tunneling Study of Superconductivity near the Metal-Insulator Transition* // Phys. Rev. Lett. **53**, 2437 (1984).

199. J. Bouvier, J. Bok. *Gap anisotropy and van Hove singularities in high-T_c superconductors* // Physica C **249**, 117 (1995).

200. J. Bok, J. Bouvier. *Tunneling in anisotropic gap superconductors* // Physica C **274**, 1 (1997).

201. И.А. Девятов, Т.М. Клапвик, частные сообщения.

202. T.P. Devereaux, P.Fulde. *Multiple Andreev scattering in superconductor-normal metal-superconductor junctions as a test for anisotropic electron pairing* // Phys. Rev. B **47**, 14638 (1993).

203. A. Kondrat, J.E. Hamann-Borrero, N. Leps, M. Kosmala, O. Schumann, A. Kohler, J. Werner, G. Behr, M. Braden, R. Klingeler, B. Buchner, C. Hess. *Synthesis and physical properties of LaO_{1-x}F_xFeAs* // Eur. Phys. J. B **70**, 461 (2009).

204. D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva, J.-Y. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, A. Vasiliev. *Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe_{1-x} superconductors* // CrystEngComm **15**, 1989 (2013).

205. I.K. Yanson, V.V. Fisun, N.L. Bobrov, Yu.G. Naidyuk, W.N. Kang, E.-M. Choi, H.-J. Kim, S.-I. Lee. *Phonon structure in I-V characteristic of MgB₂ point contacts* // Phys. Rev. B **67**, 024517 (2003).

206. K. Ikeuchi, M. Sato, R. Kajimoto, Y. Kobayashi, K. Suzuki, M. Itoh, P. Bourges, A.D. Christianson, H. Nakamura, and M. Machida. *Phonons and Spin Excitations in Fe-Based Superconductor Ca₁₀Pt₄As₈ (Fe_{1-x}Pt_xAs)₁₀ (x ~ 0.2)* // JPS Conf. Proc. **3**, 015043 (2014).

207. S. Shamoto, M. Ishikado, A.D. Christianson, M.D. Lumsden, S. Wakimoto, K. Kodama, A. Iyo, M. Arai. *Inelastic neutron scattering study of the resonance mode in the optimally doped pnictide superconductor LaFeAsO_{0.92}F_{0.08}* // Phys. Rev. B **82**, 172508 (2010).

-
208. S. Wakimoto, K. Kodama, M. Ishikado, M. Matsuda, R. Kajimoto, M. Arai, K. Kakurai, F. Esaka, A. Iyo, H. Kito, H. Eisaki, S. Shamoto. *Degradation of Superconductivity and Spin Fluctuations by Electron Overdoping in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* // J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 074715 (2010).
209. J.T. Park, G. Friemel, Y. Li, J.H. Kim, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, H.A. Krug von Nidda, A. Loidl, A. Ivanov, B. Keimer, D.S. Inosov. *Magnetic Resonant Mode in the Low-Energy Spin-Excitation Spectrum of Superconducting $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ Single Crystals* // Phys. Rev. Lett. **107**, 177005 (2011).