### ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

## "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО"

На правах рукописи

Allaws

ИВАНОВ Александр Сергеевич

## СПЕКТРЫ МАГНИТНЫХ И РЕШЕТОЧНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

01.04.04 – физическая электроника 01.04.07 – физика конденсированного состояния

## Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научные консультанты

д.ф.-м.н. Филимонов Алексей Владимирович

Вахрушев Сергей Борисович д.ф.-м.н.

Санкт-Петербург 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введе	ение		5		
Глава	1. <b>O</b> ð	щие сведения о сверхпроводниках и методе рассеяния нейтронов	25		
1.1	Основные представления теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ)2 и некоторые классы сверхпроводящих соединений.				
1.2	Общие сведения о сверхпроводниках на основе меди и железа:				
	1.2.1	Кристаллическая структура			
	1.2.2	Электронные фазовые диаграммы	42		
	1.2.3	Электронные структуры	48		
	1.2.4	Сверхпроводящие свойства	55		
	1.2.5	«Псевдо-щелевой» режим в купратах	63		
	1.2.6	Магнитные структуры	65		
	1.2.7	Спектры магнитных возбуждений AFM-упорядоченных материнских фаз	75		
	1.2.8	Спектры магнитных возбуждений в области сверхпроводящих составов	82		
	1.2.9	Замечания о виде магнитных взаимодействий	89		
	1.2.10	Магнитная восприимчивость сверхпроводникаи магнитный резонанс в модели подвижных зарядов	93		
1.3	Мето) сверхи	Методы рассеяния нейтронов в приложении к исследованиям			
	1.3.1.	Общие сведения			
	1.3.2.	Трехосный спектрометр и способы повышения эффективностиизмерений на малых образиах	112		
	1.3.3.	Приготовление образцов, особенности измерений,	122		
		калибровка абсолютной интенсивности			
Глава	2. Кри воз	исталлическая структура и спектры решеточных буждений в однослойных и двухслойных купратах	133		
2.1	Струк в купр	стурные особенности и структурные фазовые переходы ратах La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> и YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>	133		
2.2	Кривн ҮВа <sub>2</sub> С	ые дисперсии фононов в соединениях La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> , La <sub>1.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CuO <sub>4</sub> , Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> и Ba <sub>0.6</sub> K <sub>0.4</sub> BiO <sub>3</sub>	139		
2.3	Кривь	ые дисперсии фононов в соединениях Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> и Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	146		

Глава	3. Магнитная структура и магнитная динамика материнских фаз151 однослойных купратов с электронным типом проводимости Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> и Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
3.1	Магнитные фазовые переходы и роль вклада редкоземельных элементов151
3.2	Динамика магнитных моментов Nd в Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> 158
3.3	Низкочастотная магнитная динамика спиновых моментов меди160 и псевдо-дипольные взаимодействия
3.4	Критическая динамика спиновых моментов меди в Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> 168 в окрестности квантовой критической точки в магнитном поле
Глава	4. Магнитный резонанс в спектрах спиновых флуктуаций173 сверхпроводников на основе меди
4.1	Магнитные флуктуации и магнитный («акустический») резонанс173 в двухслойных сверхпроводниках YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub> и Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+d</sub>
4.2	Влияние магнитных (Ni, $s = 1$ ) и немагнитных (Zn, $s = 0$ ) примесей178 в подрешетке меди на спиновый резонанс в YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>
4.3	Второй, «оптический», резонанс в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ 180
4.4	Спиновый резонанс и «нематическая» электронная жидкость
Глава	5. Магнитный резонанс и магнитные флуктуации
5.1	Спектры магнитных флуктуаций и энергетические щели
5.2	Магнитный резонанс и симметрия электронного спаривания193 в сверхпроводниках семейств "122", "111", "245"
5.3	Одноосное давление и анизотропия электронных корреляций 199 в соединениях семейства "122" Ва $Fe_{2-x}T_xAs_2$ (T = Ni,Co) и "111" Na $Fe_{1-x}Co_xAs$

Заключение	
Список использованных сокращений	
Список публикаций автора по теме диссертации	
Список использованной литературы	214

#### введение

После открытия явления сверхпроводимости в семействе так называемых керамических материалов на основе меди или купратных сверхпроводников [1] со сравнительно высокими температурами перехода остро встал вопрос о механизме этого физического явления. Действительно, эти новые вещества совсем не походили на те, в которых сверхпроводимость наблюдалась ранее и которые были сравнительно хорошими металлами выше температуры перехода. Новые же материалы оказались сложными оксидами, а в оксидах ранее сверхпроводимость если и наблюдалась, то практически только при самых низких температурах порядка одного градуса Кельвина. Более того, новые сверхпроводники в нормальном состоянии были преимущественно плохими проводниками с небольшим количеством заряженных частиц, участвующих в переносе электрического тока.

Наиболее впечатляющим проявлением новых свойств стали существенно более высокие температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  у новых материалов по сравнению с «обычными» сверхпроводниками, которыми были в основном различные элементные металлы или сплавы. Бывший «рекорд»  $T_c = 23.2$ К в соединении Nb<sub>3</sub>Ge был превышен уже в первой, по времени появления, из новых «керамических» систем La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> с  $T_c$  ~ 30К. В течение первого года новый рекорд превысил 90 К в керамике YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>, что ознаменовало переход от "гелиевых" к более доступным "азотным" температурам. Массированные усилия по синтезу новых материалов привели к появлению, в 1994 году,  $T_c = 138$  К в одном из вариантов соединения HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8-d</sub> и практически 160 К под давлением. Этот прогресс породил надежды и на «комнатную» сверхпроводимость, которые, однако, пока себя так и не оправдали.

Очень скоро выяснилось, что новые сверхпроводящие материалы обладают и другими необычными свойствами по сравнению с «привычными» металлическими соединениями: сверхпроводящее состояние в них реализовывалось в неупорядоченных фазах, при легировании «материнских» фаз-изоляторов, тогда как «классические» сверхпроводники обладали, в основном, стехиометрическими составами. Кристаллические структуры новых сверхпроводников оказались анизотропными, квазидвумерными, с ярко выраженными ионными слоями, среди которых наиболее

значимыми являются медь-кислородные слои состава CuO<sub>2</sub>, присутствующие во всех сверхпроводящих купратах, причем на ионах меди обнаружились магнитные моменты, которые сравнительно сильно взаимодействуют между собой. Собственно химическое легирование сводится к «инжектированию» носителей заряда в эти самые медькислородные слои из других структурных слоев, при этом заряды эти могут быть отрицательными или положительными, также как и электроны или «дырки» в полупроводниках. Характерной чертой зависимостей свойств от степени легирования (фазовых диаграмм) является максимум температуры сверхпроводящего перехода при некотором оптимальном легировании, то есть то обстоятельство, что сверхпроводящее состояние подавляется при дальнейшем увеличении количества носителей заряда или степени металличности.

Конечно, именно поведение подвижных зарядов или «электронов проводимости» определяет свойства проводников электрического тока и служит ключом для объяснения явления сверхпроводимости. Для обычных. «классических» сверхпроводников, известных до начала второй половины 80-х годов, основой понимания их физических свойств является теоретическая модель Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) [2,3]. В этой теории построено новое основное состояние системы электронов с более низкой энергией, чем эти же электроны имели бы в нормальном металле. Понижение энергии происходит за счет слияния отдельных электронов в Куперовские пары [4], а связывающее эти пары взаимодействие притяжения электронов осуществляется через колебания ионной решетки или фононы – так называемое электрон-фононное взаимодействие. Именно это взаимодействие, которое можно описать как обмен электронов виртуальным фононом, превышает сильное кулоновское отталкивание в узкой области энергий электронов, находящихся вблизи поверхности Ферми. Спаренные таким образом заряды собираются в особое состояние, сверхпроводящий конденсат, который может переносить электрический ток без сопротивления в определенных пределах температур и магнитных полей (критических токов).

Сейчас установлено, что аналогичное спаривание носителей заряда имеет место также и в новых сверхпроводниках, однако электрон-фононный механизм этого спаривания, по основным представлениям текущего момента, не позволяет объяснить высокие температуры сверхпроводящего перехода. Кроме того, симметрия

пространственного распределения электронной плотности в парах оказалась другой, чем предполагает модель БКШ. В случае купратов говорят о так называемой *d-волновой* симметрии спаривания, в которой пространственная часть волновой функции пар меняет знак в зависимости от направления в идеально квадратной (или незначительной искаженной) ионной решетке слоев CuO<sub>2</sub>, тогда как в теории БКШ пары обладали максимальной, *s-волновой*, симметрией без изменения знака волновой функции пары. Такая «симметрия спаривания» отражается непосредственным образом в импульсной зависимости функции сверхпроводящей щели, которая отделяет сверхпроводящее состояние от «нормального».

Возможности для «необычного» спаривания начали обсуждаться практически сразу после появления теории БКШ [5,6] и продолжались (например, [7,8]) вплоть до появления первых купратов с рекордными температурами перехода, после чего внимание к «необычным» сверхпроводникам, мягко говоря, многократно усилилось. Одним из основных побуждений было, и остается до сих пор, конечно, то, что новые соединения проявляли четко выраженные взаимодействия магнитной природы, которые надо было учитывать при описании их свойств, в частности, наблюдаемого антиферромагнитного (AFM) упорядочения локальных магнитных моментов на ионах меди при понижении температуры в «материнских» стехиометрических соединениях. В сверхпроводящем состоянии магнитное упорядочение подавляется, но магнитные флуктуации неупорядоченных моментов остаются значительными. Очень вероятно, что именно магнитные возбуждения могут быть ответственны за электронное спаривание и возникновение сверхпроводимости в необычных сверхпроводниках. Это, однако, в настоящее время не является доказанным фактом, И вопрос о механизме сверхпроводящего перехода пока остается открытым. В то же время, сейчас уже накоплено большое количество экспериментальной информации, по крайней мере косвенно указывающей на тесную связь магнетизма и сверхпроводимости в подобных соединениях.

Одним из ярких примеров стало обнаружение в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов так называемого «спинового резонанса» [9] или резонансного возбуждения магнитной природы с энергией, пропорциональной температуре сверхпроводящего перехода, которое появляется только в сверхпроводящем состоянии при специфической деформации всего спектра магнитных возбуждений (возникновение

«спиновой щели»). Само наличие этого резонанса, который не наблюдался в обычных сверхпроводниках, рассматривается как проявление *d*-волновой симметрии спаривания в случае купратных сверхпроводников [10,11]. Изучение этого резонанса в различных системах, включая вновь синтезируемые, попытки объяснения его происхождения представляют собой существенную часть продолжающихся исследований взаимосвязи магнитных и сверхпроводящих свойств новых «необычных» сверхпроводников.

Несмотря на ставшие уже почти «привычными» за первые 20 лет после открытия купратных сверхпроводников упоминания именно магнитных взаимодействий при описании свойств «необычных» сверхпроводников, открытие В 2008 году сверхпроводимости в нескольких семействах соединений на основе железа стало новым вызовом для исследователей. Действительно, железо ассоциируется прежде всего с сильным ферромагнетизмом, который был плохо совместим со сверхпроводимостью. Тем не менее после первых упоминаний о сверхпроводимости с невысокой температуры перехода  $T_c = 4$  К в соединении LaOFeP [12] также быстро, как и в случае купратов, были доведены до своего максимума ~54-56 К в соединениях типа RO-FeAs [13,14,15] с вариантами замещений на месте редкоземельных металлов R = Sm, Gd и/или кислорода О. Несмотря на меньшие температуры сверх-проводящего перехода, чем в ранее открытых сложных оксидах на основе меди, новые соединения – пниктиды (соединения с элементами 5-й группы Периодической системы элементов N, P, As, Sb) и халькогениды (соединения с элементами 6-й группы S, Se, Te) на основе железа быстро стали объектом пристального внимания благодаря совокупности их свойств которые указывают на определенное подобие с купратами (см., например, [16]). С одной стороны, сверхпроводники на основе железа оказались близки к купратам по типу кристаллического строения (выраженные магнитно-активные слои, с составом типа FeAs или FeSe, в частности, в пниктидах и халькогенидах, с магнитными моментами на ионах железа, наличие фазовых переходов с понижением симметрии при понижении температуры), типам магнитного упорядочения, подобию фазовых диаграмм (появление сверхпроводимости при «дырочном» и «электронном» легировании с характерным максимумом в зависимости T<sub>c</sub> от степени легирования). Важным обстоятельством стало наличие, как и в купратах, магнитного резонансного возбуждения с явной привязкой его к переходу в сверхпроводящее состояние, как было обнаружено в экспериментах по рассеянию нейтронов [17,18]. С другой стороны имеются и существенные различия,

связанные со свойствами нелегированных материнских фаз (металлы в случае Fe в отличие от изоляторов в случае Cu), возможность изовалентного легирования и эффективного «легирования» под давлением, а также относительная стабильность сверхпроводимости при замещении железа в отличие от меди, существенный разброс величин магнитных моментов Fe при практически мало отличающихся магнитных моментах в различных купратах. В целом сверхпроводники на основе железа показывают большее разнообразие свойств, чем купраты, в основном из-за того, что в их электронной структуре оказываются более существенными много-зонные, с участием нескольких участков поверхности Ферми, И много-орбитальные эффекты. Сверхпроводящая щель может принимать различные значения на разных участках поверхности Ферми, в частности отличающиеся знаком (фазой) функции щели, оставаясь примерно постоянной на каждом таком участке. Этим определяется иной тип симметрии электронного спаривания, в отличие от *d*-волнового в купратах, по типу так называемой симметрии S<sup>±</sup>, т.е. в котором электронные переходы осуществляются между разными участками поверхности Ферми в импульсном пространстве с разными знаками волновой функции пар, который в том числе позволяет объяснить наличие и особенности поведения магнитного резонанса в сверхпроводниках на основе железа [19].

К настоящему времени открыты и в различной степени изучены многочисленные семейства самых разных сверхпроводящих материалов [20] с широким спектром температур сверхпроводящего перехода, Т<sub>с</sub>. Эволюция Т<sub>с</sub> для некоторых классов соединений проиллюстрирована на Рисунке 1 в зависимости от времени синтеза. Резкий прогресс, связанный со сверхпроводниками на основе меди (купраты) и железа (пниктиды и халькогениды) замечательно отличается от «плавного» роста, характерного для других семейств, в частности материалов, подходящих под модель БКШ, включая нынешнего «рекордсмена» MgB<sub>2</sub> с  $T_c \sim 40$  K (мы не рассматриваем здесь особый случай соединений водорода под давлением, который будет затронут позже, в Главе 1, где также будут приведены основные сведения 0 различных семействах высокотемпературных сверхпроводников на основе меди и железа).

В дальнейшем основное внимание будет уделено именно этим двум классам соединений, которые, с одной стороны, обладают наиболее высокими температурами сверхпроводящего перехода при нормальном давлении и, с другой стороны, по



Рисунок 1. Изменение достигнутой температуры сверхпроводящего перехода в зависимости от времени для некоторых семейств сверхпроводников: металлов и соединений, описываемых теорией БКШ, сверхпроводников на основе меди и железа, а также тяжело-фермионных сверхпроводников.

имеющимся представлениям именно в них магнитные взаимодействия могут играть решающую роль в формировании сверхпроводящего состояния. Это вероятное отличие механизма высокотемпературной сверхпроводимости от известного и понятного сейчас механизма БКШ является основным центром притяжения для многочисленных исследований совокупности свойств этих двух классов «необычных» сверхпроводников с целью как раз попытаться подтвердить предполагаемый новый, «магнитный», механизм этого уникального макроскопического явления квантовой природы.

Специфическое поведение этих соединений в настоящее связывается, так или иначе, с наличием в них значительных электрон-электронных корреляций и соответствующих особенностей их электронной структуры [21]. В первую очередь надо учитывать то обстоятельство, что «материнские» (стехиометрические) фазы купратов являются так называемыми Моттовскими (Nevil F. Mott) изоляторами [22,23,24,25]. Это такие вещества, которые в рамках обычной зонной теории, без учета электронэлектронных взаимодействий (электронных корреляций) должны были бы быть металлами (например, с нечетным количеством электронов на одну зону Бриллюэна), но в действительности не проводят ток (при низких температурах) из-за локализации электронов за счет сильного электростатического отталкивания на соседних узлах

кристаллической решетки. Магнитные взаимодействия в такой системе могут быть введены с помощью (сверх-)обменных (superexchange) межэлектронных взаимодействий через ионные орбитали, например, при наличии ненулевой вероятности виртуальных «перескоков» неспаренных электронов между соседними узлами решетки. Для материнских купратов, как и для сверхпроводников на основе железа, основное (AFMупорядоченное) состояние в целом может быть хорошо описано в сравнительно простой модели локализованных магнитных моментов на ионах меди или железа. При этом экспериментально измеренная величина взаимодействия магнитных моментов, или ионных спинов, на соседних узлах решетки, например, для многих купратов оказывается сравнительно высокой – около 1500 К в температурных единицах или ~100-160 мэВ в энергетических. Как раз именно это обстоятельство - «сильный» и устойчивый магнетизм с вероятно сильными спиновыми корреляциями, которые могут заменить электрон-фононное взаимодействие БКШ - породило уже в начале «эпохи» необычных сверхпроводников надежду на то, что «новым» источником спаривания могут быть именно магнитные, или спиновые, возбуждения (флуктуации) [26,27,28].

Однако даже в этом случае, при допущении существенной роли именно магнитных взаимодействий, до сих пор нет ясности, какие именно физические явления приводят к электронному спариванию и сверхпроводимости [29]. Здесь следует отметить, что наряду с наиболее распространенным подходом, опирающимся на «классические» магнитные возбуждения [30,31], которые с определенном смысле могут играть роль фононов в модели БКШ, имеют место и другие точки зрения на роль электроннозависимых механизмов, например, предложенная ранее (би-)поляронная сверхпроводимость [32,33,34] или использование «классического» приближения Хартри-Фока (Hartree-Fock, D.R.Hartree, В.А.Фок, approximation) в недавних расчетах фазовых диаграмм и других свойств рассматриваемых материалов [35]. Особую роль в начале эпохи высокотемпературной сверхпроводимости играла также специфическая модель, предложенная практически сразу после открытия купратов Нобелевским лауреатом и автором ряда инновационных теоретических построений в физике конденсированного состояния вещества Ф.Андерсоном (Philip W. Anderson). В этой модели рассматривается возможное новое состояние вещества, в котором магнитные моменты формируют «жидкость» из спиновых синглетов, образованных парой носителей спина на соседних узлах квадратной (двумерной) решетки – так называемое

состояние с «резонирующей валентной связью» (RVB или Resonating Valence Bond state) [36]. Само построение вытекает из его же предыдущих работ по фрустрированным магнетикам, а название «подсказано» ранними идеями Л.Полинга (Linus Pauling), предложенными для описания флуктуирующих связей между атомами углерода в бензольных кольцах. Подобные модели имеют ту особенность, что сверхпроводимость в них возникает при Бозе-Эйнштейновской конденсации (S.Bose-A.Einstein condensation, BEC) уже существующих в нормальном состоянии носителей заряда или некоторых более сложных квазичастиц, тогда как в теории БКШ спаривание частиц и возникновение конденсата происходит практически одновременно при образовании сверхпроводящего состояния.

Теории на основе RVB модели, возможно, еще не потеряли значения, они правильно предсказывают структуру фазовых диаграмм [37], предлагают объяснение особой «псевдо-щелевой» (pseudogap, PG) фазы выше температуры сверхпроводящего перехода, а также результатов об электронных спектрах, полученных методом фотоэмиссионной электронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES, например, [38,39]), однако не позволяют объяснить, в частности, наличие спинового резонанса, а также основное AFM-состояние материнских купратов.

Отметим еще один подход [40,41,42], связанный с представлениями о квантовой критической точке (QCP, quantum critical point), «спрятанной» под сверхпроводящим куполом на фазовых диаграммах и подразумевающий существенную роль квантовых критических флуктуаций в формировании сверхпроводимости в системах с сильными электронными корреляциями. С его помощью также удается проследить формирование основных областей на фазовых диаграммах различных «необычных» сверхпроводников. Эти физические представления «роднят» купратные и так называемые тяжело-фермионные сверхпроводники, несмотря на существенную разницу, по крайней мере на порядок, в температурах сверхпроводящего перехода (Глава 1).

Наряду с уже указанными подходами в настоящее время сформулирован достаточно обширный круг идей, выдвинутых при обсуждении как сверхпроводящего, так и нормального состояний в рассматриваемых классах сверхпроводящих соединений, а также самого механизма перехода. Специфические статические или динамические корреляции в пространственном расположении носителей заряда (электроны или «дырки») и магнитных моментов (спинов), получившие название «полос» или

«страйпов» (stripes) [43] и наблюдаемые в самых различных соединениях из рассматриваемых классов сверхпроводников, могут быть описаны как проявления волн зарядовой и/или спиновой плотности (CDW, charge density wave; SDW, spin density wave) [44]. Пространственная симметрия состояний со «страйпами» оказывается ниже, чем в исходной кристаллической решетке, что подтверждается цитированными данными по рассеянию нейтронов [43], а также, например, результатами измерений электросопротивления [45] или данными сканирующей электронной микроскопии [46]. «Нематические» (nematic) корреляции электронной жидкости [47,48,49] или упорядочение ориентации вытянутых структур без привязки к пространственным положениям, названные по аналогии с классическими жидкими кристалламинематиками, имеют потенциальное значение для сверхпроводимости [50], хотя подобные состояния с нарушенной пространственной симметрией (broken symmetry), являются ключом и для понимания BO многом еще вероятно, загадочной «псевдощелевой» (PG) фазы [51,52], из которой и формируется сверхпроводящее состояние в области составов с относительно небольшим количеством подвижных зарядов (а именно, в области оптимально- и недо-допированных составов, Глава 1).

Наличие самых разнообразных упорядочений в сверхпроводящих и родственных им соединениях, таких как упомянутые выше CDW, SDW, нематический электронный порядок, а также предполагаемый «порядок плотности пар» (PDW, pair density wave) наряду с предсказанным в [42] и обнаруженным экспериментально, методом рассеяния нейтронов [53], упорядочением орбитальных токов, составляют «фон», на котором развиваются современные представления о том, как устроены высокотемпературные сверхпроводники. При этом, различные типы этих упорядочений, включая AFMпорядок материнских фаз и собственно само сверхпроводящее состояние, предлагают близкие выигрыши в энергии за счет того или иного упорядочения, что приводит к сложной картине взаимодействующих И конкурирующих, взаимосвязанных упорядочений (intertwined competing orders) [54]. Следует отметить, что и в случае «обычных» сверхпроводников изучение взаимосвязи сверхпроводящего и структурного, с понижением симметрии кристаллической решетки, переходов, например, в фазах со структурой А-15 [55,56] привлекало особое внимание исследователей, однако ситуация «необычными» высокотемпературными сверхпроводниками представляется с существенно более сложной.

13

Очевидно, что наличие различных и многочисленных подходов и теоретических построений собственно и отражает тот факт, что в настоящее время нет согласованного происхождение особых И общепринятого взгляда на свойств необычных, высокотемпературных сверхпроводников [52,57,58]. В связи с этим особое значение сохраняется за накоплением качественной экспериментальной информации, которая позволяет критически оценивать, проверять существующие и побуждать к развитию представления об этих сложных материалах, приближающие решение новые труднейшей задачи современной фундаментальной физики твердого тела.

Настоящая работа представляет собой обобщение экспериментальных исследований, проведенных автором в сотрудничестве с коллегами в период с 1987 по 2017 годы, необычных сверхпроводников на основе меди и железа методом рассеяния нейтронов. Этот метод, получивший развитие в течение нескольких десятилетий после создания в 40-х годах прошлого века ядерных реакторов, которые позволяют извлекать сравнительно интенсивные пучки тепловых нейтронов, особенно хорошо подходит для исследования атомной и магнитной структуры и динамики конденсированных сред [59,60,61,62,63,64,65]. Значительное преимущество этого метода в применении к новым сверхпроводящим материалам состоит, в частности, в том, что характерные для них энергетические масштабы взаимодействий, И соответственно, спектральной протяженности важнейших элементарных возбуждений, составляют от нескольких градусов до тысяч градусов, или, в энергетических единицах, от долей мэВ до сотен мэВ. Этот интервал как раз наиболее доступен для развитых методов нейтронной спектроскопии.

Следует заметить, что К моменту открытия высокотемпературных сверхпроводников в середине 80-х годов в Институте атомной энергии (ИАЭ) им. И.В.Курчатова В Москве (сейчас Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», НИЦ «КИ»), где начинались работы по данной теме, уже существовал комплекс приборов для изучения упругого и неупругого рассеяния нейтронов, успешно применявшегося в Лаборатории нейтронных исследований твердого тела (ЛНИТТ) для определения кристаллической структуры и атомной динамики вещества. Это способствовало быстрому подключению сотрудников Лаборатории к изучению захватившего научный мир феномена высокотемпературной

14

проводимости. Дополнительным благоприятным обстоятельством оказалась способность, за счет накопленного ранее опыта, научных Лабораторий Советского Союза, например, в Москве в Институте кристаллографии Академии наук СССР и в Институте физике твердого тела и полупроводников Белорусской Академии наук в Минске, к быстрому получению относительно крупных монокристаллов, которые были абсолютно необходимы для исследований методами рассеяния нейтронов на среднепоточном реакторе ИР-8 в ИАЭ им. И.В.Курчатова. Это обеспечило успех ряда наших пионерских работ в этой области. На более поздних этапах, в силу особенностей метода, для повышения эффективности исследований и получения детальных сведений о спектрах решеточных и магнитных возбуждений часто на доступных сравнительно небольших высококачественных образцах, работы проводились на высокопоточных реакторах во Франции таких, как «Орфей», Лаборатория Леона Бриллюэна (ЛЛБ) в Центре ядерных исследований, г. Сакле близ Парижа («Orphée», Laboratoire Léon Brilloin, LLB, Centre d'Etudes Nucléaires, Saclay), и на специализированном самом «ярком» источнике нейтронов в мире в Институте Лауэ-Ланжевена в г. Гренобле (Institut Max von Laue – Paul Langevin, ILL, Grenoble). Во всех экспериментах применялись самые современные приборы – нейтронные спектрометры или дифрактометры, отвечающие поставленным целям исследований и во многих случаях специально модернизированные для получения наилучших результатов. Обобщение полученных результатов выполнялось в последние годы в Санкт-Петербургском Политехническом Университете (СПбПУ, г. Санкт-Петербург, Россия).

Актуальность темы исследования и научная новизна полученных результатов определяются именно наличием нерешенной задачи фундаментальной физики конденсированного состояния вещества о природе взаимодействий, приводящих к возникновению нового явления «необычной», высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях на основе меди и железа. На протяжении уже более трех десятилетий, при всех усилиях всего мирового сообщества ученых, пытающихся найти ответ с помощью самых тонких и чувствительных экспериментальных методов и изощренных теоретических построений, решение пока ускользает от всех. При этом полученные в наших работах данные о спектрах элементарных возбуждений - колебаний кристаллической решетки и динамики магнитных моментов - составили

существенный базис для анализа роли различных коллективных движений (например, фононов и магнонов) в явлении высокотемпературной проводимости и подтверждения ожидаемой особой роли именно магнитной компоненты в противовес «классическому» электрон-фононному механизму известной модели БКШ. В этом смысле проведенное детальное изучение магнитного (спинового) резонанса и его последовательное описание в рамках зонных моделей электронного спектра представляется наиболее значительным достижением описываемых исследований.

Целью работы стало определение совокупности сил И взаимодействий, действующих между ионами и электронами в составе необычных сверхпроводников и их изменения в зависимости от фазового состояния, то есть, в первую очередь, накопление и анализ экспериментальных данных о спектрах магнитных возбуждений различных семейств сверхпроводников в зависимости от состава (степени легирования, замещения магнитоактивных ионов) и внешних параметров (температура, магнитное поле, одноосное давление). Центральное место всей работы занимает изучение особого возбуждения магнитной природы – магнитного (спинового) резонанса, который отражает симметрию электронного спаривания и тесно связан с возникающим сверхпроводящим состоянием. Важной составляющей работы явилось получение детальной информации о фононной компоненте спектра элементарных возбуждений в основных семействах высокотемпературных сверхпроводников, необходимой для оценки силы электрон-фононного взаимодействия, а также наблюдение эффектов зарядового допирования и сверхпроводящего перехода на частоты отдельных фононов.

Работы по определению фононных спектров проводились на образцах соединений первых известных семейств новых сверхпроводников La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, причем выбирались образцы с различной электронной концентрацией, контролирующей сверхпроводимость. Следует отметить, ЧТО новые сверхпроводники оказались соединениями с многоатомными кристаллическими решетками, ЧТО создавало серьезные трудности. Действительно, изученные ранее сверхпроводников В подавляющем большинстве не содержали более 3-4 атомов в ячейке, тогда как в новых сверхпроводниках это число начинается с 7 в  $R_2CuO_4$  (R = La, Nd, Pr) и доходит до 13 в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, что требует индивидуального определения 21 или 39(!) перекрывающихся и взаимодействующих между собой ветвей фононного спектра.

Исследование магнитных спектров возбуждений в материнских соединениях сверхпроводников с электронной проводимостью проведено на монокристаллах Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, которые являются ведущими представителями этого семейства, неизученными в то время.

Детальные исследования магнитного резонанса в купратах осуществлялись на монокристаллах с широким диапазоном дырочного допирования за счет содержания кислорода – от недо- до пере-допированных составов в семействах двухслойных сверхпроводников на основе Y-123 и Bi-2212, а также при легировании медной подрешетки. При этом практически все образцы были собраны из многих отдельных маленьких кристаллов количеством от нескольких штук до нескольких сотен (!) с целью увеличения объема образца в нейтронном пучке и, следовательно, интенсивности нейтронного рассеяния. Несколько таких образцов было приготовлено из специально обработанных однодоменных монокристаллах для изучения анизотропных (нематических) эффектов в магнитных спектрах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>.

Также отбирались для исследований качественные образцы ферро-пниктидов в семействе "122" Ва $Fe_{2-x}M_xAs_2$  с легирующими элементами M = Ni, Co, Mn, и "111" Na $Fe_{1-x}Co_xAs$ , а также селенидов в семействе "245"  $A_2Fe_4Se_5$  (A = K, Rb), в том числе с частичным замещением Se на S. Монокристаллы семейств "111" и "122" исследовались также в условиях одноосного механического напряжения в специально сконструированных устройствах.

Для достижения поставленных целей использовался экспериментальный метод нейтронной спектроскопии, на основе оптимизации отечественных и зарубежных нейтронных спектрометров для умножения их светосилы за счет применения фокусировки нейтронных пучков, с помощью которого <u>решались следующие задачи</u>:

- измерение кривых дисперсии фононов на монокристаллах следующих семейств сверхпроводников и их «материнских», нелегированных фаз: La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>; проведение модельного анализа полученных сложных спектров, определение участков спектров, чувствительных к упорядочениям различного рода - структурным, сверхпроводящим;
- определение зависимостей энергии и интенсивности магнитного (спинового)
  резонанса в различных сверхпроводниках в зависимости от режима допирования

в соединениях  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ , а также в зависимости от замещения магнитоактивных ионов меди со спином s=1/2 на ионы Zn (s=0) и Ni (s=1) в купратах  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ;

- моделирование наблюдаемых распределений интенсивности магнитного нейтронного рассеяния в рамках зонной модели подвижных электронов (itinerant electron model);
- характеризация состояния с нематической (ориентированной) фазой электронной жидкости в специально приготовленных однодоменных монокристаллах купрата YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> в области составов, соответствующих режиму псевдо-щелевой фазы, и наблюдение эволюции этого состояния в магнитном поле;
- объяснение совокупности наблюдаемых магнитных структур в «материнских» фазах «электронно-легированных» купратов Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> за счет псевдодипольных спин-спиновых взаимодействий; построение модели взаимодействий, описывающей полученные нами данные измерений магнитной динамики этого семейства сверхпроводников;
- установление определяющей роли взаимного расположения именно атомов железа, а не глобальной кристаллической структуры для формирования магнитного резонанса на примере сверхпроводящих пниктидов BaFe<sub>1.91</sub>Ni<sub>0.09</sub>As<sub>2</sub> и BaFe<sub>1.85</sub>Co<sub>0.15</sub>As<sub>2</sub>.
- поиск и определение необычного импульсного распределения резонансной интенсивности в монокристаллах селенида железа Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>; поиск и обнаружение в том же семействе K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>, в условиях замещения части селена (Se) на серу (S), изменения симметрии электронного спаривания.
- поиск анизотропии импульсного распределения резонансной интенсивности на монокристалле сверхпроводящего ферро-пниктида NaFe<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>As в условиях одноосного механического напряжения, изменяющего заселенность упругих доменов.

<u>Практическая значимость</u> проведенных исследований состоит, в первую очередь, в том, что полученные результаты уже были использованы, и, очевидно, еще могут быть использованы для критической проверки теоретических моделей, претендующих на

достоверное описание феномена «необычной» высокотемпературной сверхпроводимости. Измеренные спектры элементарных возбуждений в ряде семейств этих соединений, как магнитной природы, так и кривые дисперсии коллективных кристаллической решетки, в колебаний большинстве случаев полученные С максимально возможными подробностью и точностью, достижимыми современными методами рассеяния нейтронов, а также построенные модели для их описания, составляют надежный и проверенный набор информации для сопоставления с результатами других спектроскопических методов, а также основу для более прецизионных измерений, если таковые потребуются. При этом в результате проведенных работ получили дополнительное развитие методы нейтронной спектроскопии применительно к определению спектров возбуждений образцов малого размера, характерных для новых материалов, которыми являются «необычные» сверхпроводники.

#### На защиту выносятся следующие положения:

- преимущественно ионный характер межатомных связей в соединениях La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> с экранированием ионных движений подвижными зарядами в случае их присутствия в легированных составах и описание измеренных спектров колебаний кристаллических решеток в рамках единой модели силовых взаимодействий;
- утверждение о том, что обнаруженные аномалии спектров колебаний, связанные с электрон-фононным взаимодействием, при сопоставлении с аналогичными данными для «обычных» сверхпроводников не дают оснований для вывода об определяющей роли электрон-фононного механизма связи в формировании сверхпроводимости в соединениях на основе меди;
- модель магнитной динамики слоистых купратных сверхпроводников с тетрагональными кристаллическими структурами, построенная с учетом обменных взаимодействий псевдо-дипольного типа;

- объяснение установленного экспериментально различия спектров низкоэнергетических магнитных возбуждений Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, а также магнитных фазовых переходов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> в рамках предложенной модели псевдодипольных взаимодействий за счет особенностей магнитного поведения ионов редкоземельных элементов;
- универсальный характер специфического магнитного возбуждения спинового резонанса и дисперсии ниспадающей ветви резонансной интенсивности в структурно различных семействах двухслойных высокотемпературных сверхпроводников YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>;
- новый тип резонанса в «оптическом» канале в дополнение к ранее известному «акустическому» резонансу в семействах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>;
- экспериментальное обоснование выбора модели для количественного описания импульсной зависимости резонансной интенсивности в акустическом канале за счет электрон-электронных взаимодействий в системе свободных зарядов ниже удвоенной *d*-волновой сверхпроводящей щели в электронном спектре, определяющей импульсно-зависящую границу электронно-дырочного континуума;
- симметрия импульсного распределения резонансной интенсивности в сверхпроводящих фазах BaFe<sub>2-x</sub>T<sub>x</sub>As<sub>2</sub> (T = Ni, Co) семейства "122" ферро-пниктидов в соответствии с пространственным расположением только магнитно-активных ионов железа;
- магнитный резонанс в новом селенидном сверхпроводнике Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> (семейство "245") на необычном для других семейств волновом векторе и описание импульсной зависимости резонансной интенсивности в рамках той же общей модели, которая успешно применялась к купратным сверхпроводникам;

- вклад орбитальных эффектов в формирование магнитного спектрального отклика при интерпретации полученных данных об изменении положения и формы магнитного резонанса в сверхпроводнике семейства "245" K<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> при замещении селена на изовалентную серу, а также анизотропии импульсного распределения резонансной интенсивности в однодоменном образце NaFe<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>As семейства "111".

Степень достоверности результатов работы определяется, с одной стороны, точностью использованного метода рассеяния нейтронов, подтвержденной хорошо отработанными, апробированными процедурами калибровки экспериментальных установок, которые были использованы также и для исследования других материалов, при участии высококвалифицированных специалистов из ведущих мировых научных центров. С другой стороны, большинство наших результатов было сопоставлено, где это только было возможно, с результатами других групп, часто конкурирующих между собой, работающих в тех же направлениях с подобными системами как методом рассеяния нейтронов, так и другими экспериментальными спектроскопическими методами. для получения объективной, перекрестно проверенной, надежной информации.

#### Апробация работы.

Всего по теме диссертации автором в соавторстве с другими коллегами опубликовано 77 печатных работ, пронумерованных от [A-1] до [A-77] и приведенных в хронологическом порядке перед списком использованной литературы.

Все работы были представлены и обсуждены на различных научных конференциях и рабочих встречах, как Всесоюзных и Всероссийских, так и международных, где в целом было сделано более сотни докладов о полученных результатах, анализе и интерпретации накопленных экспериментальных данных.

#### Частичный список конференций включает в себя:

Ежегодные научные конференции Отдела физики твердого тела (позднее Института сверхпроводимости и физики твердого тела) ИАЭ им. И.В.Курчатова 1988-1997 гг.

Двухгодичные Всесоюзные и Всероссийские совещания по Использованию

22

рассеяния нейтронов в физике твердого тела 1989-1997 гг.

Международные семинары по высокотемпературной сверхпроводимости (International Seminar on High-Temperature Superconductivity) Дубна, СССР: 1989, 1990 гг.

Международный семинар «Эффекты сильного разупорядочения в высокотемпературных сверхпроводниках» (International Workshop «Effects of Strong Disordering in HTSC») Заречный, СССР, 1990 г.

26-е Всесоюзное совещание по физике низких температур, Донецк, СССР, 1990 г.

Международные конференции по материалам и механизмам сверхпроводимости (International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity - High Temperature Superconductors, M2S-HTSC): 1991 (M2S-HTSC III, Kanazawa, Japan), 1994 (M2S-HTSC IV, Grenoble, France).

Международные конференции по рассеянию нейтронов (ICNS, International Conference on Neutron Scattering): 1988 (Grenoble, France), 1991 (Bombay, India), 1994 (Sendai, Japan), 1997 (Toronto, Canada), 2001 (Munchen, Germany), 2005 (Sydney, Australia), 2009 (Knoxville TN, USA), 2013 (Edinburgh, Scotland), 2017 (Daejeon, Korea).

Европейские конференции по рассеянию нейтронов (ECNS, European Conference on Neutron Scattering): 1996 (Interlaken, Switzerland), 1999 (Budapest, Hungary), 2003 (Montpellier, France), 2007 (Lund, Sweden), 2011 (Prague, Czech Republic), 2015 (Zaragosa, Spain).

Международные симпозиумы по динамике твердых тел (DYPROSO, Dynamical Properties of Solids): 1993 (Lunteren, The Netherlands), 1997 (Davos, Switzerland), 2005 (Cesky Krumlov, Czech Republic), 2007 (Porto, Portugal), 2013 (Vienna, Austria), 2015 (Freising, Germany).

Международные конференции по магнетизму (ICM, International Conference on Magnetism): 2000 (Recife, Brasil), 2003 (Rome, Italy), 2006 (Kyoto, Japan).

15-е Европейское совещание по кристаллографии (15th European Crystallographic Meeting, Dresden, Germany) 1994 г.

19-я Конференция Европейского физического общества (19<sup>th</sup> Condensed Matter Division Conference of the European Physical Society and Annual Condensed Matter and Materials Physics Division Conference of the Institute of Physics, CMD19CMMP, Brighton, England) 2002 г.

Международная конференция по квази-упругому рассеянию нейтронов (International Conference on Quasi-Elastic Neutron Scattering, QENS-2004, Arcachon, France) 2004 г.

Конференция по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению (Conference on Physics of Condensed Matter, Superconductivity and Material Science) Москва, Россия, 2007 г.

Международный Уральский Семинар по Радиационной Физике Металлов и Сплавов (International Ural Seminar on Radiation Damage in Metalls and Alloys) Кыштым - Снежинск, Россия: 2009, 2011, 2013, 2017 гг.

Сверхпроводимость: исследования методом рассеяния нейтронов (Superconductivity Explored by Neutron Scattering Experiments, SENSE-2010, Grenoble, France) 2010 г.

Международное совещание по неупругому рассеянию нейтронов «Спектрина» (International Workshop on Inelastic Neutron Scattering "Spectrina") Гатчина - Санкт-Петербург, Россия: 2014, 2015 гг.

Международная конференция по спектроскопическим исследованиям в новых сверхпроводниках (International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors, SNS-2016, Stuttgart, Germany) 2016 г.

6-й Евро-Азиатский симпозиум «тенденции в магнетизме» (6<sup>th</sup> Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism", EASTMAG-2016) Красноярск, Россия, 2016 г.

7-я Байкальская международная конференция «Магнитные Материалы. Новые технологии» (7<sup>th</sup> Baikal International Conference "Magnetic Materials. New Technologies", BICMM-2016) Листвянка-Иркутск, Россия, 2016 г.

Структура диссертации: рукопись состоит из ВВЕДЕНИЯ, пяти ГЛАВ (Глава 1: Общие сведения о сверхпроводниках и методе рассеяния нейтронов; Глава 2: Кристаллическая структура и спектры решеточных возбуждений в однослойных и двухслойных купратах; Глава 3: Магнитная структура и магнитная динамика материнских фаз однослойных купратов с электронным типом проводимости Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>; Глава 4: Магнитный резонанс в спектрах спиновых флуктуаций сверхпроводников на основе меди; Глава 5: Магнитный резонанс и магнитные флуктуации в сверхпроводниках на основе железа) и ЗАКЛЮЧЕНИЯ, с объемом основного текста 208 страниц, который также включает 82 рисунка (иллюстрации). За основным текстом следует список сокращений и условных обозначений, список основных публикаций автора по теме диссертации из 77 наименований [A1-A77] в хронологическом порядке, список использованной литературы из 482 наименований. Полный объем рукописи составляет 239 страниц.

## ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СВЕРХПРОВОДНИКАХ И МЕТОДЕ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

# 1.1. Основные представления теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) и некоторые классы сверхпроводящих соединений.

Неоспоримым достижением теории БКШ [3] стало построение волновой функции конденсата сверхпроводящих пар, которая оказалась идентичной [66] «параметру порядка», введенному несколькими годами ранее В.Л.Гинзбургом и Л.Д.Ландау [67] в феноменологическом подходе к описанию сверхпроводимости. Широко используемый теперь метод квазичастиц Н.Н.Боголюбова [68,69] позволил представить сверхпроводимость электрического тока как сверхтекучесть конденсата электронных пар. Выдающейся заслугой теории стало понимание того, что явление сверхпроводимости – это квантовое явление в макроскопическом масштабе или макроскопическое проявление квантовой природы взаимодействий частиц И «микроскопическом» квазичастиц. движущихся вместе В мире согласованно, когерентно, под действием квантовых законов. При этом отсутствие электрического сопротивления многих необычных свойств \_ ЭТО лишь ОДНО ИЗ нового «сверхпроводящего» состояния многоэлектронной системы.

Приведем самые основные результаты этого подхода, которые в оригинальной модели БКШ соответствуют приближению «слабой связи». Температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  определяется энергией электрон-фононного притяжения V < 0 ( $|V|=V_0>0$ ), плотностью электронных состояний  $N_0$  на (односвязной) поверхности Фермии и усредненной энергией фононов  $h\omega_D$ :

$$k_B T_C = 1.14 \,\hbar\omega_D \cdot \exp\left(-\frac{1}{N_0 V_0}\right) = 1.14 \,\hbar\omega_D \cdot \exp\left(-\frac{1}{\lambda - \mu^*}\right) \tag{1}$$

где константа (слабой) связи  $\lambda$  за счет электрон-фононного притяжения предполагается малой величиной  $\lambda <<1$ , превышающей тем не менее редуцированный псевдо-потенциал кулоновского отталкивания  $\mu^*$ . Решающим обстоятельством является тот факт, что фононные движения гораздо медленнее электронных: энергия Ферми  $E_F$ , которая определяет кинетическую энергию электронов на поверхности Ферми, составляет в обычных металлах несколько электрон-Вольт (эВ), что существенно выше энергии ионных колебаний  $h\omega_D$ , порядка десятков мэВ, так что  $E_F/\hbar\omega_D \sim 10^2 - 10^3$ . Иначе

говоря, один быстрый электрон, притянув тяжелые ионы, освобождает место другому электрону, который взаимодействует уже с локально повышенной плотностью положительных зарядов. За счет такого «эффекта запаздывания» и достигается уменьшение кулоновской энергии отталкивания – электроны не встречаются в одной точке пространства, в которую попадают в разные моменты времени.

26

В теории возникает фундаментальная величина – функция щели  $\Delta(\mathbf{k})$ , которая, вообще говоря, может принимать любые значения – положительные, отрицательные и даже комплексные – в зависимости от волнового вектора  $\mathbf{k}$  на поверхности Ферми. Модуль этой величины определяет энергетическую щель, которая отделяет основное состояние сверхпроводящего конденсата пар от состояния с «нормальной» проводимостью. При температуре сверхпроводящего перехода эта энергетическая щель обращается в ноль. Основное «самосогласованное» уравнение для этой функции, при нулевой температуре (электронные энергии  $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})$  отсчитываются от энергии Ферми):

$$\Delta_{k} = -\sum_{k'} \frac{V_{kk'} \Delta_{k'}}{2\sqrt{\varepsilon_{k'}^{2} + \Delta_{k'}^{2}}}$$
(2)

имеет только положительные решения для потенциала, соответствующего случаю взаимодействия *притяжения* с Фурье-компонентами  $V_{kk'} < 0$ . В частном случае  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 = const$ , что как раз отвечает наиболее симметричной волновой функции электронной пары с орбитальным моментом L=0 (и, соответственно, S=0). При этом имеет место простое соотношение:

$$2\Delta_0 = 3.52 \ k_B T_c \tag{3}$$

Подчеркнем, что существенным свойством модели БКШ является «нормальное» металлическое состояние выше температуры сверхпроводящего перехода, в котором собственно при переходе затрагивается очень малая часть свободных электронов в «пояске» +/- $\Delta_0$  вокруг энергии Ферми:  $\Delta_0 << h\omega_D << E_F$ . В этой энергетической области элементарные возбуждения – «электроны» над уровнем Ферми и «дырки» под ним – такой «классической» Ферми-жидкости являются хорошо определенными квазичастицами со сравнительно долгим временем жизни.

Обобщение теории БКШ на случай сильной связи в соответствии с подходом А.Б.Мигдала [70] и Г.М.Элиашберга [71,72] позволило построить строгую теорию для большого диапазона константы электрон-фононного взаимодействия и получить удобные практические инструменты для анализа свойств широкого класса реальных сверхпроводников [73,74,75]. Следует отметить, что очень большое число сверхпроводящих материалов могло быть описано в рамках этой обобщенной теории БКШ. В тоже время различные оценки, сделанные на основе этой теории, показывали, что в рамках электрон-фононного механизма было бы трудно рассчитывать на высокие температуры сверхпроводящего перехода, которые в основном не превосходили нескольких десятков градусов Кельвина (см., например, [76]), за исключением особого случая водорода.

Действительно, все усилия по синтезированию новых сверхпроводников, предпринятые в том числе и после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в купратах, привели к появлению нескольких новых классов соединений с температурами перехода в указанных пределах (см., например, [20] с обзором практически всех классов известных сверхпроводников). Например, кроме уже упомянутых металлов и сплавов, в частности широко известных соединений со структурой A-15 (V<sub>3</sub>Si, Nb<sub>3</sub>Ge и др.), были обнаружены целые семейства соединений на основе углерода, такие, как интеркалированный щелочными (А) и другими металлами (М) графит (типа  $A_n M_m C_k$ , где A = Li, Na, K, Rb, Cs; M=Ca, Sr, Ba, Hg, Yb...; n=0,1,2,3, m=0,1, k=3,4,6,8,16,24) с максимальной  $T_c = 11.5$  К для соединения CaC<sub>6</sub> [77] или слоистые карбо-бориды четырехкомпонентные  $(RC)_n(M_2B_2)_m$ с различными замещениями и дефектами структуры (R - Y или редкоземельный металл, М переходный металл Ni, Pd, ...; наиболее распространены соединения с n=1, m=1) с максимальной  $T_c = 23$ К для соединения YPd<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.3</sub> [78], наконец, нагруженные щелочными металлами молекулы C<sub>60</sub> (соединения типа  $A_3C_{60}$ ) с максимальной  $T_c \sim 33$ K для RbCs<sub>2</sub>C<sub>60</sub> [79]. Среди соединений без углерода наибольшую известность получили перовскито-подобный ВаВіО<sub>3</sub>, легированный К, Rb (на месте Ва) или Pb (на месте Ві) с T<sub>c</sub> ~30K для Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> [80], и гексагональный MgB<sub>2</sub> с температурой перехода  $T_c \sim 40 \text{K}$  [81].

Все эти упомянутые классы соединений, включая большинство сверхпроводников, известных к моменту открытия высокотемпературной сверхпроводимости, могут с достаточной степенью достоверности быть описаны теорией БКШ или ее обобщением на случай сильной электрон-фононной связи. Несмотря на то, что бывший рекорд

соединений А-15 был превышен почти в 2 раза в довольно специфическом случае MgB<sub>2</sub> (это соединение было известно более 50 лет назад, но до начала XXI века сверхпроводимость в нем «не замечали»), отмеченное выше «ограничение»  $T_c$  в электрон-фононном механизме, по-видимому, соблюдается достаточно хорошо. Действительно, MgB<sub>2</sub> представляет собой как бы «предельный случай», в котором совокупность параметров, определяющих Тс в соотношениях теории, подобных формуле (1) (величина константы связи, энергетическая плотность электронов на поверхности Ферми, даже увеличенные частоты фононного спектра из-за сравнительно малых масс составляющих элементов и др. [82]) оказывается благоприятной для реализации его сравнительно высокой  $T_c$  [83].

В этом контексте сверхпроводников с электрон-фононным механизмом спаривания отдельно стоит случай водорода и водородных соединений при сверхвысоких давлениях. Высокие T<sub>c</sub> ~ 200 К были предсказаны, наряду с другими экзотическими свойствами, для фазы атомарного металлического водорода, которая могла бы быть стабильной при сверхвысоких давлениях порядка 300 GPa (3 Mbar) [84]. Эта особенность определяется, с одной стороны, малой массой водородных атомов и, соответственно, при высокой плотности, очень высоких ожидаемых энергий колебаний в несколько сотен милли-электрон-Вольт, мэВ (milli-electron-Volt, meV), или, в температурных единицах, нескольких тысяч градусов, а с другой стороны – повышенным электрон-фононным взаимодействием для водородных атомов без внутренних электронных оболочек, которые в обычных металлах за счет экранирования приводят к ослабленному кристаллическому псевдо-потенциалу. Более поздние предсказания [85] достигали даже значений  $T_c \sim 600$  К. Подобные температуры перехода оказались на самом деле достижимы в простых соединениях водорода: при давлениях в 200 GPa достигнут абсолютный, в настоящее время, рекорд  $T_c = 203.5$  К в гидриде серы H<sub>2</sub>S [86], причем электрон-фононный механизм позволяет объяснить наблюдаемые значения в соответствии с теорией БКШ и соотношением (1). Конечно, этот успех порождает новые надежды на достижение сверхпроводимости при комнатной температуре, хотя с прикладной точки зрения эти результаты находятся гораздо дальше от практически значимой сверхпроводимости при нормальных условиях, чем те же сложные оксиды на основе меди.

Несмотря на триумфальный успех теории для описания свойств известных в то

время и многих других полученных позднее сверхпроводников, представляется, что используемый в этом подходе электрон-фононный механизм практически не может быть удовлетворительным с точки зрения направления поиска высоких температур сверхпроводящего перехода. Это стимулировало поиск иных возможных физических моделей.

Плодотворные идеи БКШ получили дальнейшее развитие в теории сверхтекучести  ${}^{3}$ He [87], где из-за особенностей потенциала меж-частичного взаимодействия, имеющего «жесткую сердцевину», предполагалось, что конденсирующиеся пары должны были иметь ненулевые результирующие спиновый и орбитальный моменты: S=1, L=1, в отличие от БКШ-состояния, характеризующегося значениями S=0, L=0. Впоследствии это сверхтекучее состояние в жидком <sup>3</sup>He было обнаружено экспериментально, при исключительно низких температурах порядка нескольких тысячных долей градуса. Взаимодействие, вызывающее такое необычное спаривание (оно было названо *p*-волновым из-за величины орбитального момента пар L=1 в отличие от *s*-волнового спаривания в модели БКШ с L=0) возникает за счет спиновых флуктуаций в системе ядерных спинов <sup>3</sup>He (см., например, [88]).

Возможные сочетания моментов относительного вращения электронов в паре L и полного спинового момента S пары определяются требованием антисимметричности полной волновой функции двух фермионов, электронов со спинами  $s_1 = s_2 = 1/2$ : при противоположных спинах, в синглетном состоянии, спиновая часть волновой функции антисимметрична, что отбирает четные моменты орбитального движения, тогда как в триплетном состоянии с параллельными спинами возможны только нечетные орбитальные моменты:

спиновый синглет S=0: 
$$L = 0, 2, ...,$$
 (4a)

спиновый триплет 
$$S=1$$
:  $L=1, 3, ...,$  (4b)

О состояниях со значениями L = 0, 1, 2 говорят как о состояниях, соответственно, с *s*-волновым, *p*-волновым, *d*-волновым спариванием.

В отношении типа спаривания и механизма взаимодействия, приводящего к спариванию, появилась некоторая «классификация» возможных сверхпроводников или их разделение на «обычные», в которых электронные пары с результирующими моментами S=0, L=0 образуются за счет участия колебаний решетки - фононов, и

«необычные», в которых либо моменты пар, либо взаимодействие, приводящее к спариванию, или и то, и другое вместе отличаются от «базового» сценария модели БКШ.

Сверхпроводящие соединения, отличающиеся поведением от «базовой» модели БКШ и ее обобщения на случай сильной связи [71,72,73,74,75], были известные и до открытия оксидных сверхпроводников на основе меди. Наиболее известные классы соединений представлены так называемыми тяжело-фермионными сверхпроводниками (обычно это интерметаллиды с ионами редкоземельных элементов или урана, например [89,90,91,92]) и органическими сверхпроводниками (металл-органические анизотропные комплексы [93,94]). Они представляли существенный интерес для развития теории, хотя и не имели высоких «обещающих» температур сверхпроводящего перехода – в большинстве таких соединений  $T_c$  не достигают значений выше всего нескольких градусов Кельвина.

Возможность того, что магнитные взаимодействия могут играть определяющую роль в механизме электронного спаривания в «необычных» сверхпроводящих определила значительные усилия по поискам новых типов сверхпроводящих соединений в 90-х и последующих годах. Семейство тяжело-фермионных соединений на основе Ce, начатых CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [90], пополнилось такими фазами с AFM порядком, как CeIn<sub>3</sub>, CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeMeIn<sub>5</sub> (Me=Co, Ir, Rh) [95,96,97,98], а также CePt<sub>3</sub>Si [99] и UIr [100]. Множественные сверхпроводящие фазы наблюдались в скуттерудитах типа PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> [101]. Сверхпроводимость была обнаружена также в ферромагнитных фазах UGe<sub>2</sub>, URhGe, ZrZn<sub>2</sub> [102,103,104]. В большинстве подобных соединений вопрос о симметрии электронного спаривания остается открытым, однако открытие рекордной для этого класса материалов температуры сверхпроводящего перехода 18 К в соединениях на основе плутония PuCoGa<sub>5</sub> [105] подстегнуло также интерес и к этим сравнительно низкотемпературным сверхпроводникам, содержащм химические элементы с f-электронами [106].

Специального упоминания в связи с особой ролью именно магнитных взаимодействий заслуживают рутенаты – соединения на основе рутения. В самом известном и изученном из них, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> [107,108], наиболее вероятной симметрией электронного спаривания является р-волновое спаривание с L=1 и спиновым триплетом S=1 [109], что, наряду с другими свойствами, обнаруживает аналогию

30

сверхпроводимости в этом соединении со сверхтекучестью в He<sup>3</sup>. К этому же классу соединений с *p*-волновой симметрией спаривания можно отнести и слоистый сверхпроводник Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> yH<sub>2</sub>O, в котором сверхпроводящее состояние обусловлено наличием молекул воды между слоями с магнитными моментами в материнском соединении [110,111,112,113].

Выше были затронуты лишь некоторые типы сверхпроводящих соединений для иллюстрации их многообразия. К настоящему времени открыты и в различной степени изучены многочисленные семейства самых разных сверхпроводящих материалов [20], среди которых соединения на основе меди и железа выделяются как наличием самых высоких температур перехода, так и совокупностью особых свойств, позволяющих рассматривать их наиболее вероятными «претендентами» на наличие в них нового, не электрон-фононного, физического механизма спаривания. Следует признать, что к настоящему времени, несмотря на все усилия в течение более трех десятилетий, общепризнанный ответ на поставленный вопрос о новом механизме сверхпроводимости не получен. В то же время накоплены беспрецедентные по своему объему и качеству сведения о свойствах этих «необычных» сверхпроводников как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях.

1.2. Общие сведения о сверхпроводниках на основе меди и железа: химические составы и кристаллические структуры, электронные фазовые диаграммы, электронные структуры, сверхпроводимость, магнитная структура и динамика и некоторые другие физические свойства.

Оба указанных семейства сверхпроводников – на основе меди и железа - могут быть разделены на несколько родственных подсемейств, которые имеют большое количество подобных свойств. К ним относятся *структуры кристаллических решеток* с выраженными магнитно-активными слоями, общими в разных подсемействах, *фазовые диаграммы* «свойство-состав» с возникновением сверхпроводимости, как правило, при «зарядовом легировании» материнских соединений, *макроскопические свойства* (электрическая проводимость, магнитная восприимчивость и другие) в нормальном, несверхпроводящем состоянии выше температуры перехода в различных областях фазовых диаграмм, межатомные взаимодействия и определяемые ими *спектры* элементарных возбуждений (колебания решетки - фононы, магноны в упорядоченных

магнитных фазах и упомянутый выше магнитный резонанс в сверхпроводящем состоянии). Разумеется, есть и различия, связанные со строением электронных спектров (поверхностей Ферми), с особенностями основного состояния материнских (нелегированных) соединений И зависимостей свойств ОТ легирования магнитоактивными и немагнитными примесями, поведением под давлением и в магнитном поле. В нашем рассмотрении мы сознательно исключаем тонкие пленки и двух- или однослойные материалы, несмотря на то, что определенные электронные эффекты в них могут способствовать увеличению  $T_c$ , и ограничиваемся исследованиями «объемных» соединений. Детальные обзоры свойств этих необычных сверхпроводящих материалов могут быть найдены в литературе как для купратов (например, [11,21,54,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124] и ссылки В них), так И соединений на основе железа (например, [16,54,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134] и ссылки в них).

**1.2.1.** Кристаллическая структура различных семейств сверхпроводников является основой для анализа их физических свойств. Купраты часто называют «перовскито-подобными» соединениями из-за присутствия ионных слоев, которые можно выделить в так называемой структуре «перовскитов» (соединений, названных в честь российского минеролога XIX века Л.А.Перовского), в которой кристаллизуются, например, многие оксиды переходных металлов общего состава ABO<sub>3</sub>. Эту кубическую структуру можно представить в виде чередования оксидных слоев АО и BO<sub>2</sub>. При этом ионы типа В имеют характерную октаэдрическую координацию окружающих их ионов кислорода. Кристаллическую структуру купратов можно также представить в виде чередования различных оксидных слоев типа перовскитных, в особенности медькислородные слоев СuO<sub>2</sub>, и других, например, «чисто» металлических слоев.

Самые первые сверхпроводники на основе меди с температурами перехода до 39 К получили при замещении трехвалентных ионов La на двухвалентные Ba или Sr в соединении La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [1,135,136]. Материнские фазы можно представить, как чередование группы из трех оксидных слоев La<sup>3+</sup>O<sup>2-</sup> – Cu<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup><sub>2</sub> – La<sup>3+</sup>O<sup>2-</sup>. Легированные материалы с «дырочным» типом проводимости часто называют LBCO и LSCO (LaSCO). При высоких температурах и высокой степени легирования - это тетрагональные структуры с сильно выраженной анизотропией: отношение параметров решетки  $c/a \sim 3$ ,

то есть они составлены из трех перовскито-подобных блоков: один над другим, с смещением. Кристаллическая решетка этой структуры, определенным иногда называемой Т-структурой, показана на Рисунке 2. При понижении температуры малолегированные составы, в том числе и сверхпроводящие, приобретают небольшие порядка 1-2% - ромбические искажения базисной плоскости кристаллической решетки, сопровождающиеся согласованными поворотами и искажениями кислородных октаэдров вокруг ионов меди. Фазы с такими же кристаллическими структурами и переходами были обнаружения структурными известны задолго до В них сверхпроводимости.

Аналоги с электронным типом проводимости получаются при замещении трехвалентных ионов Nd и Pr на четырехвалентный Се в материнских фазах Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (NCO) и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (PCO) (легированные составы называют, соответственно, NCCO и PCCO, с температурами сверхпроводящего перехода до 30 К [136]). Их кристаллические решетки (структура *T*' на Рисунке 2) также тетрагональные с  $c/a \sim 3$ , но они не имеют кислородных октаэдров, с иной координацией ионов кислорода по обе стороны от слоев CuO<sub>2</sub>, чем это имеет место в случае La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Эти соединения остаются строго тетрагональными при всех температурах и составах. Обе структуры *T* и *T*' принадлежат к типу объемно-центрированных решеток Бравэ с двумя формульными единицами на одну тетрагональную ячейку, изображенную на Рисунке 2.



Рисунок 2. Кристаллические структуры  $La_2CuO_4$  и  $La_2NiO_4$  (структура *T*, слева) и  $Pr_2CuO_4$  и  $Nd_2NiO_4$  (структура T', справа). Основные отличия в расположении ионов кислорода: октаэдрическая координация в структуре T и «квадратная» в структуре T'.

Наверное, наиболее известным из новых сверхпроводников стало соединение YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, синтезированное уже в 1987 г. [137], в котором температура перехода впервые превысила температуру кипения жидкого азота: максимальная  $T_c$  при оптимальном допировании x = 0.93-0.97 составляет ~93 К [135]. В отличие от La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, новое соединение, называемое для краткости YBCO или Y-123, содержало сдвоенные слои CuO<sub>2</sub>, разделенные слоем Y, с ионами меди, окруженными усеченными «полу-октаэдрами», как показано на Рисунке 3, так что «слоевая» формула может быть записана таким образом: Y(BaO)<sub>2</sub>(CuO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>. При этом степень «допирования» контролируется содержание кислорода в так называемых «цепочечных» слоях состава CuO<sub>x</sub>, в которых содержание кислорода можно варьировать от x=0 до x=1, создавая таким образом дырочную проводимость в изначально непроводящем материнском соединении YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> с формальными валентностями составляющих ионов в слоях: Y<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>, Cu<sup>2+</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cu<sup>1+</sup>.

Кристаллическая структура материнской фазы с простой ячейкой Бравэ и одной формульной единицей на одну ячейку оказалась также сильно анизотропной тетрагональной, а при увеличении степени легирования, примерно с составов х=0.35-0.4, то есть примерно там же, где появляется сверхпроводимость, наблюдается переход в ромбически искаженную структуру [138].



Рисунок 3. Кристаллическая структура «двухслойных» соединений  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ; слева: x=0, тетрагональная ячейка с незаполненными «цепочками»  $CuO_x$ , справа: x=1, ромбическая ячейка с параметрами a < b, «цепочки» (в направлении **b**) полностью заполнены. Для ионов меди в слоях  $CuO_2$  при всех составах характерна кислородная координация типа «усеченных октаэдров», выделенная в структуре справа.

Другие важные - и наиболее высокотемпературные - сверхпроводники на основе меди представлены несколькими семействами, в которых систематически варьируются различные комбинации ионных слоев, а также количество слоев CuO<sub>2</sub> на элементарную кристаллическую ячейку. О них можно услышать, например, как о висмутовых, таллиевых или ртутных сверхпроводниках. Общую формулу этих соединений можно записать, как (например, [123]):

$$Me_mA_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2+d}$$

где Me = Bi, Tl или Hg (менее известны варианты с Me = Pb, Au, Cu, B); A = Ba или Sr; m = 1 или 2 - число оксидных слоев MeO с элементом-генератором семейства, n - число слоев CuO<sub>2</sub> на элементарную ячейку кристаллической решетки (известны соединения со значениями n до 6); d - кислородная нестехиометрия, которая позволяет, в зависимости от условий синтеза и отжига материала, контролировать степень зарядового легирования слоев CuO<sub>2</sub>. Сокращенные названия этих соединений формируются из названия металла-генератора семейства и 4-х цифр, обозначающих количество слоев других составляющих компонент: Me-m 2 (n-1) n : например, Bi-2212, Tl-1223, Hg-1201 и т.п. [123,139,140,141,142,143,144,145,146].

В Таблице 1 приведены температуры сверхпроводящего перехода некоторых соединений этих семейств по данным, собранным в [116,123] (приведены максимальные значения  $T_c$ ; имеются также под-семейства Ві- и Нg- с другими значениями *m* [123,147,148]). Можно заметить, что оптимальным для высоких  $T_c$  является соседство трех слоев CuO<sub>2</sub>, с увеличением их числа  $T_c$  уменьшается. Добавим, что при приложении давления в несколько GPa или десятков кбар,  $T_c$  в указанных семействах увеличивается [148,149,150], достигая абсолютного, достигнутого в настоящее время, максимума около 160 К в соединении Hg-1223 [150].

В структурном отношении все эти соединения также обладают тетрагональными анизотропными кристаллическими решетками, причем анизотропия, естественно, сильно возрастает при увеличении количества слоев, как видно из Рисунка 4, за счет увеличения параметра решетки *с* при практически неизменных параметре решетки *а* и межионных расстояниях в слоях.

Таблица 1.			
Семейство ВТСП	Общая формула	Соединение	$T_c$
<b>Bi-HTSC</b>	$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	Bi-2201	39 К
		Bi-2212	98 K
		Bi-2223	110 K
		Bi-2234	110 K
T1-HTSC	$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$	Tl-1201	70 K
		Tl-1212	103 K
		Tl-1223	133 K
		Tl-1234	127 К
		Tl-1245	107 K
T1-HTSC	$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	T1-2201	95 K
		T1-2212	118 K
		T1-2223	128 K
		T1-2234	119 K
		T1-2245	105 K
Hg-HTSC	$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$	Hg-1201	97 K
		Hg-1212	128 K
		Hg-1223	136 K
		Hg-1234	127 K
		Hg-1245	110 K
		Hg-1256	107 K



Рисунок 4. Кристаллическая структура соединений *Tl-Ba-Ca-Cu-O* с различным числом слоев  $CuO_2$ : слева *Tl*-2201, в центре *Tl*-2212, справа *Tl*-2223. В соединениях *Bi-Sr-Ca-Cu-O* заменяются слои (*Tl-O*) -> (*Bi-O*), (*Ba-O*) -> (*Sr-O*). Сдвоенные слои (*Tl-O*)<sub>2</sub> заменяются на одинарные слои (*Tl-O*) в структурах *Tl*-12(n-1)n. Для получения соединений на основе Нg надо заменить слои (*Tl-O*) на (*Hg-O*). Для составов с n=1 характерна октаэдрическая координация ионов кислорода, как и в структуре La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, которая сменяется координацией типа «усеченные октаэдры» как в Y-123 при n>1.
По типу кислородной координации однослойные соединения похожи на La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> с кислородными октаэдрами вокруг ионов меди. Это позволяет отнести однослойные соединения тоже к условному «классу настоящих высокотемпературных» сверхпроводников с  $T_c$  выше азотной (77 К, см. Таблицу 1). Это на начальном этапе «эры ВТСП» подвергалось сомнению из-за сравнительно низких, по сравнению с двухслойным YBCO, температур перехода в известных тогда LSCO и LBCO.

Многослойные соединения характеризуются кислородной координацией по типу «усеченных октаэдров», аналогичной структуре YBCO, как видно из Рисунка 4. При этом двухслойные соединения семейств с одним ионным слоем металла-генератора близки по структуре к YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, с учетом необходимой «замены» металлических слоев Y на подобные слои Ca и, соответственно, «превращения» цепочечных слоев CuO<sub>x</sub>, например, в слои HgO<sub>x</sub>, хотя и с иным расположением ионов кислорода по отношению к ионам металла в этих слоях. Взаимное расположение слоев CuO<sub>2</sub> и BaO при этом не изменяется. Подобное соответствие структур можно увидеть из сравнения Рисунка 5 для одного из под-семейств ртутных сверхпроводников и Рисунка 3 для YBCO.



Рисунок 5. Кристаллическая структура соединений  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  или Hg-12(n-1)n с различным числом *n* слоев  $CuO_2$ : слева Hg-1201, в центре Hg-1212, справа Hg-1223 [146].

Кристаллическое строение сверхпроводников на основе железа – пниктидов и халькогенидов, также, как и в случае купратов, характеризуется наличием выраженной слоистой структуры с особыми магнитоактивными слоями, содержащими ионы железа, например, FeAs и FeSe, если для определенности говорить об арсенидах и селенидах. Отличие состоит в том, что практические плоские слои CuO<sub>2</sub> представлены теперь слоями с тетраэдрической координацией связей. На Рисунке 6 показана структура первых открытых пниктидных сверхпроводников на основе железа, сначала в семействе LaOFeP с *T<sub>c</sub>* ~ 4-6 K [12], увеличенной до 26 К при замещении Р на As: LaOFeAs [151].



Рисунок 6. Кристаллическая структура соединений *LaO-FeAs* или семейства "1111" с тетраэдрической координацией как ионов кислорода, так и ионов пниктогена As.

Было установлено, что температура сверхпроводящего перехода могла быть повышена при различных замещениях La на другой редкоземельный элемент (P3M) или их смесь, при замещении кислорода на фтор или просто изменении содержания кислорода (см., например, обзор [16]). Общее семейство для этих фаз получило краткое название "1111", и именно в нем впоследствии были достигнуты максимальные на сегодняшний день температуры сверхпроводящего перехода  $T_c > 50$  K в соединениях на основе железа:  $T_c = 54$  K в NdFeAsO<sub>1-y</sub> [13],  $T_c = 55$  K в SmFeAsO<sub>1-y</sub>F<sub>y</sub> [14], и, наконец,  $T_c = 56.3$  K в Gd<sub>0.8</sub>Th<sub>0.2</sub>FeAsO [15].

Также, как и в купратах, в сверхпроводниках на основе железа имеется несколько структурных семейств с некоторой максимальной температурой сверхпроводящего перехода в каждом семействе. Практически сразу были открыты и другие семейства пниктидных сверхпроводников, которые получили обозначения "111" (NaFeAs, LiFeAs [152]) и "122" (AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, где А - щелочноземельный металл Ba, Sr, Ca с возможным частичным или даже полным замещением его на К [153,154,155]), а также семейство "11" халькогенидов состава FeSe с некоторым количеством сверх-стехиометрического железа [156] и с вариантами замещения Se на Te [157]. Кристаллические структуры всех

этих соединений приведены на Рисунке 7 из [158]. Они, также как и в случае купратов, характеризуются сильно анизотропными тетрагональными решетками. Все типы показанных кристаллических структур были известны ранее, до открытия сверхпроводимости в железо-содержащих пниктидах и халькогенидах.



Рисунок 7. Кристаллическая структура различных семейств сверхпроводящих соединений на основе железа из [158] с указанием характерных параметров решетки и максимальных температур сверхпроводящего перехода в этих семействах.

Отличительной особенностью фаз семейства "122" является присутствие двух слоев FeAs в объемно-центрированной элементарной кристаллической ячейке, тогда как все другие семейства имеют только один слой в простой, нецентрированной ячейке. При понижении температуры для составов вблизи материнских фаз может происходить понижение симметрии тетрагональной структуры решетки за счет небольших ромбических искажений квадратной решетки слоев, подобно тому, как это происходит в купратах. Однако наличие двух слоев в кристаллической ячейке структур 122 не

означает «сдвоенных» слоев, как в купратах, с частности в Y-123. Два слоя с ячейке "122" появляются из-за ее объемно-центрированности, также, как и в ячейках однослойных купратов La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (структуры T и T' на Pисунке 2). Такой структурной особенности, как сдвоенные, строенные и т.д. слои в структурах известных сейчас сверхпроводящих соединений на основе железа не присутствует. Кроме того следует заметить, что кристаллическая решетка семейства "122" центрирована по Ва, а не по магнитно-активному Fe, то есть во всех случаях во всех рассмотренных семействах пниктидов и халькогенидов соседние слои с ионами железа располагаются строго один пот другим, так что направление ближайшей связи Fe-Fe между слоями всегда перпендикулярно плоскости слоя. Такое же чередование характерно для структур Y-123 и других подсемейств купратных соединений на основе Вi, Tl, Hg, но отличается от объемно-центрированных (по меди) структур R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (R = La, Pr, Nd, …), в которых ближайшие слои сдвинуты в плоскости, и повторение происходит только для следующих, «вторых соседних» слоев.

Многочисленные попытки повысить температуру сверхпроводящего перехода за счет некоторого изменения кристаллографических параметров [159], таких, например, как углы между направлениями связей в квази-тетраэдрах или расстояния от иона пниктогена до плоскости ионов железа [16,159], не привели к успеху. Не достигли желаемого результата и усилия, связанные с появившимися одно время надеждами, что увеличение расстояния между отдельными слоями FeAs или FeSe может повысить  $T_c$ . Различные варианты «прослоек» из металл-оксидных слоев [160], органических [161] или водород-содержащих молекулярных компонент [162] не давали значений  $T_c$  выше 45-46 К. По-видимому, в уже открытых семействах пниктидов и халькогенидов предельно достижимая при нормальном давлении температура сверхпроводящего перехода не превысит уже достигнутых ~57 градусов Кельвина.

Поиски новых сверхпроводников привели к открытию другого семейства селенидов с номинальными составами  $A_xFe_{2-y}Se_2$ , где A – щелочной металл (A = K, Rb, Cs), с набором необычных структурных и магнитных свойств при температуре сверхпроводящего перехода около 30 К [163,164,165]. Из-за близости сверхпроводящих фаз к составу x=0.8, y=0.4 или  $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2 = A_2Fe_4Se_5$ , эти соединения иногда называют семейством "245". Впоследствии было предположено, что при этих составах в материале наблюдается пространственное расслоение фаз [130,166], одна из которых

представляет собой непроводящий антиферромагнетик с упорядоченным расположением вакансий ионов железа (так называемая сверхструктура  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  [167,168]), а другая является объемным сверхпроводником типа "122" с составом  $A_xFe_2Se_2$  [168,169]. В этих же материалах "245" при приложении внешнего давления было обнаружено возвращение сверхпроводящего состояния после того, как исходная сверхпроводящая фаза была подавлена при меньших давлениях [170]. Температура сверхпроводящего перехода новой фазы оказалась около 50 K, что породило новые надежды на более высокие температуры перехода в соединениях на основе железа.

Позднее похожее «возвращение» сверхпроводимости было зарегистрировано и в семействе "1111", например, в таких материалах, как изовалентно-замещенный LaOFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> [171] с новой магнитной фазой, предшествующей новой сверхпроводящей, гидрированный LaO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>FeAs [172] или новое соединение с азотом ThFeAsN<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> [173]. Эти свойства представляют сейчас новое направление исследований сверхпроводников на основе железа.

Сопоставление наиболее значимых структурных блоков – слоев, содержащих ионы меди и железа – показывает (Рисунок 8), что в «плоской» элементарной ячейке или базисе тетрагональных структур обоих классов соединений на основе меди и железа ионы железа расположены более плотно: при примерно одинаковых параметрах ячеек в одной Fe-ячейке находятся два иона железа, а в одной Cu-ячейке – один ион меди. Поэтому иногда слои, например, для определенности, железо-арсенидные слои FeAs, часто называют слоями Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, чтобы подчеркнуть именно такое соответствие. Заметим, что расстояние между ближайшими ионами Fe составляет 2.7-2.8 Å, что примерно на 10% больше, чем в металлическом железе (2.48 Å), также как и меж-ионное расстояние в купратах (3.85-4.0 Å) примерно на 50% больше, чем в металлической меди (2.56 Å).

При структурном переходе из тетрагональной в ромбическую фазу (tetragonal to orthorhombic phase transition) ориентацию основных осей решетки в базисной плоскости удобно повернуть на 45 градусов, чтобы сохранить прямые углы между осями, Рисунок 8. При этом объем элементарной ячейки удваивается за счет такой трансформации основных векторов трансляции в базисной плоскости, а параметры новой решетки будут немного отличаться друг от друга сохраняя, при обычно наблюдаемых малых искажениях, приближенное равенство:  $a_{ortho} \approx b_{ortho} \approx a_{tetra} \cdot \sqrt{2} = 5.4$ -5.6 Å. В частности, для тетрагональных кристаллических структур соединений типа



Рисунок 8. Расположение ионов железа и меди в базисных слоях  $Fe_2As_2$  и  $CuO_2$ . Ионы пниктогена располагаются над и под плоскостью ионов железа, а в купратах ионы меди и кислорода находятся (практически) в одной плоскости. Показано изменение основных векторов трансляций решетки в базисной плоскости при переходе от тетрагональной к ромбически искаженной структуре.

La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> переход в низкотемпературную ромбическую фазу сопровождается изменением группы симметрии с *I4mmm* (объемно-центрированная кристаллическая структура) на группу *Fmmm* (гране-центрированная структура). Новая удвоенная «орто»-решетка удобна также при описании магнитных структур при AFMупорядочении. В железосодержащих материалах иногда используют наименьшую ячейку, построенную на квадрате из ближайших ионов железа, который повернут так же, как и квадрат удвоенной ромбической решетки. В дальнейшем будут рассмотрены следствия различных построений для обозначений и анализа обратного пространства этих соединений.

**1.2.2.** Наиболее общие черты электронных фазовых диаграмм «температура – степень легирования» для купратных высокотемпературных сверхпроводников можно представить схематически так, как показано на Рисунке 9, где подчеркнуты необычные для типичных металлов законы температурного поведения электропроводности [115].

Узкая область вблизи нелегированной, материнской фазы соответствует непроводящей фазе с дальним магнитным порядком («Неелевское» состояние, Néel state, или антиферромагнетик AFM). Температуры AFM перехода «материнских»



43

Рисунок 9. Схематическая фазовая диаграмма «температура – электронная концентрация» сверхпроводников на основе меди с дырочным легированием с указанием различных типичных режимов: дальний магнитный порядок (AFM), псевдо-щелевая фаза (PG), «странный металл» или «ограниченная Ферми-жидкость» (MFL), *d*-волновая сверхпроводящая фаза (адаптировано из [115]).

соединений,  $T_N$ , составляют несколько сотен градусов Кельвина (например,  $T_N \sim 250$ -300 К в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и ~420 К в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>). Дальний магнитный порядок быстро подавляется за счет инжектирования свободных носителей заряда электронов или «дырок» - при соответствующем легировании или так называемом зарядовом «допировании» (doping). Температура магнитного упорядочения  $T_N$  резко понижается, но неупорядоченные магнитные моменты остаются значительными, также как и их возбуждения или магнитные флуктуации. При еще более высокой степени легирования появляется сверхпроводимость, температура перехода сначала растет, а потом уменьшается до полного подавления явления сверхпроводимости. Подобная зависимость температуры сверхпроводящего перехода иногда называется «сверхпроводящим куполом» (superconducting dome). Форма этого купола, или зависимость температуры сверхпроводящего перехода T<sub>c</sub> от внесенного заряда p, оказывается настолько стабильной для самых разных соединений с дырочной проводимостью, что может быть с достаточной точностью представлена в виде [174]:

$$T_c(p) = T_c^{max} [1 - 82.6(p - p_{opt})^2]$$

где  $p_{opt} = 0.16$  - оптимальное допирование, соответствующее максимальной  $T_c = T_c^{max}$ . Соединения с  $p < p_{opt}$  называют «недодопированными» (underdoped, UD), а с  $p > p_{opt}$  – «передопированными» (overdoped, OD). Значения  $T_c^{max}$  могут варьироваться в разных соединениях от 38 К (La<sub>1.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>CuO<sub>4</sub> [135]) до 92 К (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.95</sub> [135]) и даже 138 К и >150 К (HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+d</sub> при нормальном давлении и 250 кбар соответственно [150]).

Проводящие фазы начинают напоминать обычные «классические» металлы (поведение Ферми-жидкость, FL, с квадратичной типа зависимостью электросопротивления от температуры) только при больших степенях легирования или при сильном «передопировании», когда сверхпроводящее состояние (SC) уже подавлено. Вблизи составов с оптимальным допированием нормальное состояние часто характеризуется как «странный металл» (strange metal) с температурной зависимостью электросопротивления, близкой к линейной. Эта часть фазовой диаграммы иногда также характеризуется поведением типа «ограниченной Ферми жидкости» (marginal Fermiliquid, MFL) [175]. В области недодопированных составов в нормальном состоянии, ниже некоторой температуры  $T^* > T_c$ , выделяется особое «псевдо-щелевое» состояние (pseudogap state, PG). Необходимо учитывать, что проведенные границы фаз в нормальном состоянии, T\* и T<sup>coh</sup> на Рисунке 9, довольно условны, и они могут смещаться с различных системах. Для полноты картины заметим, что в области составов между AFM и SC при самых низких температурах во многих системах наблюдается ближний магнитный порядок типа «спинового стекла» (spin-glass, SG).

При анализе и сопоставлении фазовых диаграмм необходимо правильно учитывать степень зарядового допирования на горизонтальной оси, которая может быть нелинейным образом связана с параметрами химического легирования. Здесь задачей теории, в частности, является объяснение подобной «общей» фазовой диаграммы в зависимости от степени легирования, особенно с учетом особенностей «псевдощелевой» фазы, т.е. нормального состояния выше T<sub>c</sub> в области «недодопированных» и «оптимально допированных» концентраций (PG), из которого собственно и формируется сверхпроводящее состояние и понимание которого представляется ключевым моментом описания физического явления «необычной» ДЛЯ высокотемпературной сверхпроводимости.

Фазовые диаграммы конкретных систем могут отчасти отличаться от показанной на Рисунке 9 общей картины из-за особых кристаллохимических ограничений. Например, в соединении YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> нельзя получить сильно передопированные составы, т.к. оптимальное допирование (x~0.95) достигается вблизи границы

существования фазы (x=1). Однако значительной степени передопирования можно достичь, например, при частичном замещении трехвалентного У на двухвалентный Са [174].

Фазовые диаграммы фаз с электронным зарядовым допированием [136] достаточно похожи на диаграммы фаз с дырочным допированием, хотя в деталях они могут отличаться: на Рисунке 10 схематически показаны фазовые диаграммы двух классов сверхпроводников на основе меди: La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, в котором сверхпроводимость возникает при замещении La<sup>3+</sup> на Sr<sup>2+</sup> с появлением «дырок» в слоях CuO<sub>2</sub>, и Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> с электронным типом проводимости при замещении La<sup>3+</sup> на Ce<sup>4+</sup>. Важно, что и «псевдощелевое» состояние сохраняется при любом знаке зарядов, хотя конкретные границы фаз могут быть смещены незеркальным образом.



Рисунок 10. Схематическая фазовая диаграмма «температура – электронная концентрация» сверхпроводников на основе меди с дырочным и электронным легированием. Приведены соответствующие структуры Т и Т' (адаптировано из [116]).

Подобные фазовые диаграммы наблюдаются и для сверхпроводников на основе железа, как проиллюстрировано на Рисунке 11 из [125] на примере одного из представителей этого семейства с материнской фазой стехиометрического состава BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. В отличие от купратов в этих соединениях, как оказалось, можно замещать в широких пределах магнитоактивные ионы железа, например, на Со или Ni (электронное допирование), а также Ba на K («дырочное» допирование).



Рисунок 11. Схематическая фазовая диаграмма «температура – состав» сверхпроводников на основе железа семейства "122" с различными типами легирования – дырочным, электронным, изовалентным. Структурный переход из тетрагональной (Т) в ромбическую (О) фазу показан линией из точек. Эта линия близка к линии фазовых переходов из парамагнитной (РМ) в магнитно-упорядоченную фазу (AFM), так что в стехиометрическом составе BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> оба перехода практически совпадают.

При этом, в отличие от купратов, возможно также и изовалентное допирование (например, замещение As на P) для реализации сверхпроводящей фазы. Это может быть представлено, как эффект «химического давления» за счет разницы в размерах ионов. В действительности характерное поведение в виде «купола» наблюдается также в зависимости от внешнего давления в несверхпроводящих материнских соединениях со стехиометрическим составом [125]. Для сравнения заметим, что в купратах такой эффект давления в материнских фазах неизвестен, хотя приложение давления к сверхпроводящим соединениям может повысить  $T_c$  [149,150], как уже отмечалось ранее. В то же время материнские фазы и составы с небольшой степенью легирования в соединениях на основе железа обнаруживают статический магнитный порядок антиферромагнитного типа [176,176,178,179], также как и в купратах. Однако в металлоподобных железосодержащих материалах это AFM-упорядочение связывают с волной спиновой плотности (spin density wave, SDW) [179,180,181] в отличие от Неелевского состояния (AFM Néel state) с локализованными магнитными моментами на ионах меди.

В некотором смысле одним из сюрпризов поведения железосодержащих материалов является отсутствие в них четких признаков «псевдо-щелевой» фазы [124],

понимание свойств которой представляется ключом к объяснению явления высокотемпературной проводимости в купратах. В сверхпроводниках на основе железа в этой же области фазовых диаграмм выше  $T_c$  и вне зоны AFM-упорядочения поведение этих материалов достаточно хорошо соответствует представлениям о парамагнитном металле (PM, Рисунок 11).

Отметим еще два обстоятельства, которое существенно отличает сверхпроводники на основе меди и железа, кроме уже отмеченных некоторых структурных особенностей (разная координация химических связей в слоях CuO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) и возможности замещения ионов железа в магнитоактивных слоях Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> в широких пределах (в купратах замещение порядка 1% меди приводит к существенному подавлению сверхпроводимости).

В отличие от купратов, в которых, как уже говорилось выше, материнские нелегированные фазы представляют собой антиферромагнитные (Моттовские) изоляторы, в соединениях на основе железа материнские фаз являются металлами, хотя и не очень хорошими с точки зрения их электропроводности в сравнении с типичными элементными металлами. При этом, например, в семействе "111" стехиометрические составы уже являются сверхпроводящими [152,182], как видно из фазовой диаграммы системы NaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>As [182], показанной на Рисунке 12.



Рисунок 12. Фазовая диаграмма «температура – состав» сверхпроводников на основе железа семейства "111" NaFeAs при легировании Со. Структурный переход (tetra-ortho) из тетрагональной в ромбическую фазу на ~15 К выше магнитного. Наличие сверхпроводящего состояния при х=0 также зависит от возможного дефицита ионов Na.

Другим необычным свойством признается возможность сосуществования магнитных и сверхпроводящих фаз в некоторой области составов. Это видно из представленной фазовой диаграммы на Рисунке 12, а также отмечалось для других семейств как пниктидов [16,183], так и селенидов [130]. В то же время этот вопрос попрежнему остается не закрытым, и дебаты продолжаются о том, каким образом реализуется это сосуществование, «нужны» ли обе фазы друг другу для стабильности, на каком масштабе размеров это происходит и т.п.

**1.2.3.** Наиболее важные и интересные свойства высокотемпературных сверхпроводников определяются их электронной структурой. Уже из того отмеченного выше факта, что материнские фазы на соединений основе меди и железа являются, соответственно, изоляторами (Моттовскими изоляторами с кулоновской локализацией зарядов) и металлами («плохими» металлами или полу-металлами) следует, что они должны обладать разным электронным строением.

В купратах решающая роль для описания их свойств принадлежит медькислородным плоскостям  $CuO_2$  в которых двухвалентные ионы меди  $Cu^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$  расположены в узлах (почти) квадратной решетки с ионами кислорода на связях Cu-Cu, Рисунок 13.



Рисунок 13. Кристаллические структуры некоторых высокотемпературных купратных сверхпроводников (А) и основной структурный элемент этих соединений – плоскость CuO<sub>2</sub> (В) со схематическим изображением перекрытия электронных орбиталей ионов меди  $(d_{x2-y2}, выделенных синим цветом)$  и кислорода  $(p_x, p_y, выделенных красным цветом)$ .

Кристаллическое поле в структурах подобной симметрии расщепляет 10-кратно вырожденный *d*-электронный уровень свободного иона на 5 подуровней, из которых 4 нижних полностью заполнены, а самый верхний с симметрией  $d_{x^2,y^2}$  [21,184] гибридизируется с  $2p_x$  и  $2p_y$  орбиталями ионов кислорода. Эти три исходные атомные орбитали с максимумами электронной плотности в базисной плоскости (x,y) преобразуются в три зоны электронных состояний в плоскости, получающихся из так называемых состояний типа «связывающее» (bonding, B), «не-связывающее» (nonbonding, NB), и «анти-связывающее», «разрыхляющее» (anti-bonding, AB) в решении соответствующей модели [185]. Структура связей B, NB, и AB в плоскости показана на Рисунке 14.



Рисунок 14. Магнитные моменты ионов меди на минимальной «плакетке» плоскости CuO<sub>2</sub> и схематической представление перекрытия ионных орбиталей в связях типа B, AB и NB. Разные фазы электронных волновых функций (знак "+" или "-") выделены цветом (белый-серый).

Уровень Ферми в такой модели с половинным заполнением исходной орбитали  $d_{x^2-y^2}$  находится в зоне AB и система, естественно, является металлом. Подобная простая модель находит подтверждение в более сложных расчетах [184,186,187] (Рисунок 15, a,b,c), но в которых не учитываются электронные корреляции.

Эффект «Моттовской» локализации [188,189] может быть введен с помощью энергии кулоновского отталкивания U, которая блокирует перемещение электронов с разными спинами с одного узла на соседний. Блокировка будет эффективной, если кинетическая энергия электронов или интеграл переноса заряда, t, будет много меньше U: t << U. Электроны с одинаковыми спинами не могут перемещаться из-за принципа Паули, что делает более выгодной конфигурацию с антипараллельными спинами на соседних узлах с энергией взаимодействия между ними  $J \sim t^2/U$ . Такая модель сильно коррелированных (не свободных) электронов на плоскости называется моделью Хаббарда (J.Hubbard, [190]). Эти эффекты приводят к расщеплению AB-зоны на две –

нижнюю (полностью заполненную) и верхнюю (пустую) зоны Хаббарда (Рисунок 15, d).



Рисунок 15. Схематическое представление электронной зонной структуры в плоскости CuO<sub>2</sub> [21]: а) трех-зонная модель; b) более полный расчет с «разрыхляющими» (anti-bonding, AB) состояниями на поверхности Ферми; c) зоны без учета Кулоновского отталкивания – металл; d) Моттовский изолятор с расщепленными верхней (UHB) и нижней (LHB) Хаббардовскими зонами при половинном заполнении (отталкивание U меньше, чем *p-d* расщепление  $\Delta$  медных и кислородных орбиталей); e) изолятор с переносом заряда (charge transfer insulator, U> $\Delta$ ) f) зоны синглетных (Zhang-Rice singlet, ZRS) и триплетных (T) состояний. Заполненные и незаполненные электронные состояния выделены цветом, соответственно серым или белым.

Если расщепление Хаббардовских зон U остается меньше расстояния  $\Delta_{pd}$  между зонами AB и B-NB, Рисунок 15-d, то система называется Моттовским (или Мотт-Хаббардовским) изолятором. В случае  $\Delta_{pd} < U$  реализуется ситуация изолятора с переносом заряда (charge transfer insulator [191]), Рисунок 15-е. Реальные купратные сверхпроводники скорее соответствуют этой последней ситуации (зоны B-NB находятся примерно на 3 эВ ниже уровня Ферми, а корреляционная (кулоновская) энергия U составляет ~8 эВ [116]), в которой необходимо включать в рассмотрение все три зоны.

Тем не менее существует возможность упрощения и сведения задачи к более простой одно-зонной, связанная с образованием, при введении подвижных зарядов за счет легирования, так называемого синглета Жанга-Райса (Zhang-Rice singlet, ZRS,

[192], его зона схематически показана на Рисунке 15-f вместе с зоной триплетных состояний Т). При этом роль энергии Хаббарда теперь играет энергия переноса заряда Δ<sub>pd</sub>. Решения модели с ZRS оказываются близки к одно-зонной модели [193]. Такую одно-зонную модель можно теперь преобразовать в так называемую *t-J* модель [194] и ее варианты t-t'-J, в которой интегралы переноса (hopping integrals) между ближайшими (t) и следующими за ними (t') соседними узлами формируют кинетическую энергию движущихся зарядов, а энергия корреляционные эффекты сведены к обменному взаимодействию (J) между спинами. Эта простая модель часто используется для приближенного описания низкоэнергетической (масштаба 1 эВ) электронной структуры легированных купратов, в частности, поверхности Ферми в передопированных материалах, приближающимся к нормальным металлам, Рисунок 16. Эта поверхность разделяет области обратного пространства, заполненные и не заполненные носителями заряда. В случае обычного некоррелированного металла (в отсутствие любых взаимодействий с ионами) эта поверхность представляет собой сферу, на которой нет никакой энергетической щели между заполненными и пустыми состояниями (при нулевой температуре). Для рассмотренного Мотт-Хаббардовского изолятора на квадратной решетке CuO<sub>2</sub> эта поверхность совпадает с пунктирными прямыми линиями на Рисунке 16, с энергетической щелью ~U на них. При наличии подвижных зарядов в нормальных металлических фазах поверхность Ферми с нулевой энергетической щелью отклоняется от идеального пунктирного квадрата на Рисунке 16.



Рисунок 16. Энергетическая зона и поверхность Ферми купратов [120] с указанием так называемых нодальных (node) и анти-нодальных (antinode) направлений и состояний, связанных с поведением сверхпроводящей щели (см. ниже, Рисунок 21).

Если металлический (FL) и локализованный (AFM) пределы можно считать относительно понятными, то эволюция свойств купратов между ними, включая

несверхпроводящие состояния, остается предметом интенсивной дискуссии. В частности, предлагались более сложные варианты поверхностей Ферми [195,196], включающие как дырочные, так и электронные участки. Возможная эволюция поверхности Ферми в присутствии магнитного упорядочения, то есть с учетом возникновения новых узлов AFM структуры показана на Рисунке 17 [197].



Рисунок 17. Эволюция поверхности Ферми купратов в области сильно недодопированных составов (a,b,c) при участии векторов обратной решетки, соответствующих (локальному) антиферромагнитному упорядочению в проводящих фазах. Электронные и дырочные «карманы» помечены соответственно преобладающе красным и синим цветом; «восстановленная» дырочная поверхность в оптимально допированных и передопированных составах.

При таком построении с переносом в местах самопересечения транслированных и нетранслированных участков образуются так называемые «горячие точки» (hot spots) [198], разнесенные на вектор магнитной сверхструктуры. Эти участки имеют важное значение для описания магнитного резонанса в купратах, как будет отмечено ниже.

Исследования недодопированных купратов показали, что в «псевдо-щелевой» фазе, то есть в переходной области между Рисунками 17 с) и d), от связной Фермиповерхности передопированных фаз остаются только отдельные участки-арки [199,200], на которых энергетическая щель исчезает, тогда как на других «бывших» участках поверхности Ферми имеет место энергетическая щель, напоминающая по импульсной зависимости сверхпроводящую щель *d*-волновой симметрии [52].

Ситуация с электронными спектрами сверхпроводников на основе железа отличается сравнительно хорошим соответствием между расчетами и экспериментом. Уже первые вычисления по методу «приближения локальной плотности (local density approximation, LDA) продемонстрировали наличие электронных и дырочных

«карманов» (pockets) поверхности Ферми в семействах "1111" и "122": LaOFeAs [201] и BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [202], причем сами поверхности Ферми проявляют существенной более выраженный трехмерный (3D-) характер, чем в купратах, Рисунок 18.



Рисунок 18. Электронная структура (поверхность Ферми) соединений La( $O_{1-x}F_x$ )FeAs (слева, [201]) и BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (справа, [202]), рассчитанных методами теории функционала плотности (density functional theory, DFT).

Все расчеты указывают на то, что вблизи уровня Ферми присутствуют практически только 3d-орбитали ионов железа, а 4p-орбитали мышьяка находятся примерно на 3 эВ ниже. Поверхности Ферми недопированных материалов представлены совокупностью двух листов дырочных поверхностей вокруг центра зоны Бриллюэна (точка Г), а также двух листов электронных поверхностей вокруг точки М. Следует учитывать [203], что направление ГМ в обратном пространстве (на Рисунке 18) параллельно связи ближайших ионов железа (или одной из осей большей ромбической решетки), то есть диагонали тетрагональной ячейки, показанной на Рисунке 8. Точка М соответствует обозначению, принятому для тетрагональной ячейки с двумя ионами Fe. Для ромбической ячейки, как и не равной ей, но одинаково ориентированной минимальной ячейки (с одним ионом Fe), которая часто используется для представления теоретических расчетов зонной структуры, эта же точка обратного пространства обозначается, как точка X, как показано на Рисунке 19 [204].

Экспериментальные данные о поверхности Ферми различных соединений на основе железа подтверждают многозонный, много-орбитальный характер электронной структуры в сверхпроводниках на основе железа. Большинство соответствующих экспериментов выполнены методами фото-эмиссионной электронной спектроскопии с

угловым разрешением (angle-resolved photo-emission spectroscopy, ARPES) для материнских и допированных материалов (например, [205,206,207,208,209,210,211]), а также по методу осцилляций де Гааза - ван Альфена (de Haas – van Alphen effect) [212,213,214,215].



Рисунок 19. Многолистная поверхность Ферми сверхпроводников на основе железа в базисной плоскости. Электронные и дырочные участки выделены, соответственно, синим и красным цветом. Слева – в минимальной решетке, содержащей один ион железа: «разложенное», представление (unfolded zones); справа – все участки сведены в «обычную» зону с двумя атомами железа (folded zones).

Наблюдаемое изменение размеров электронных и дырочных «карманов» при дырочном или электронном допировании качественно описывается моделью жестких зон, в которой соответствующее легирование в основном только сдвигает уровень Ферми. При этом размеры «карманов» соответственно изменяются: например, в системе BaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub> при замещении Fe на Co дополнительные электроны поступают в слои Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, что вызывает увеличение размеров электронных зон и уменьшение дырочных [205], как проиллюстрировано на Рисунке 20.



Рисунок 20. Изменение участков поверхности Ферми в электронно-легированных соединениях семейства "122": слева – экспериментальные данные [205], показывающие прогрессивное увеличение размеров электронных карманов и уменьшение дырочных по мере увеличения электронной концентрации; справа – схематическая иллюстрация подобного поведения в схеме жестких зон при изменении уровня Ферми.

Остается отметить тот факт, что в области электронных сильно допированных составов дырочный «карман» в центре зоны Бриллюэна полностью исчезает примерно при том же легировании, при котором полностью подавляется сверхпроводящее состояние [216].

**1.2.4.** Сверхпроводящие свойства соединений на основе меди и железа кроме самой температуры перехода характеризуются симметрией спаривания [31,126,217,218], которая не есть что иное как симметрия пространственной волновой функции электронной пары, задаваемая орбитальным моментом пары L=0,1,2... в соответствии с формулами (4) в этой главе. В отличие от механизма спаривания это свойство поддается непосредственному измерению [10,16]. При этом важным обстоятельством является тот факт, что измерения сдвига Найта в ядерном магнитном резонансе, ЯМР, (Knight shift in nuclear magnetic resonance, NMR, [219,220,221]) в экспериментах по ядерному магнитному резонансу свидетельствуют о синглетном (S=0) состоянии пар в обоих классах рассматриваемых сверхпроводников [26,16], а само образование пар подтверждается экспериментами по квантизации магнитного потока [222].

Как уже отмечалось ранее, симметрия спаривания проявляется в импульсной зависимости функции сверхпроводящей щели, введенной в теории БКШ (формула (2) в этой главе). Отличие от однородной ситуации с  $\Delta$  = const уже не-экспоненциальное падение сдвига Найта в сверхпроводящем состоянии купратов [26] указывало на возможное наличие узлов  $\Delta(\mathbf{k}) = 0$  этой функции. Сильная анизотропия  $\Delta(\mathbf{k})$  в купратах была отчетливо продемонстрирована методом ARPES [10,223], который, однако, нечувствителен к фазе (знаку) функции щели. Различные фазо-чувствительные техники [10,224,225] подтвердили именно *d*-волновой характер поведения сверхпроводящей щели в купратах, Рисунок 21, который выражается в существовании узлов (nodes) на диагоналях обратной решетки, построенной на векторах тетрагональной структуры. Между диагоналями  $\Delta(\mathbf{k})$  сохраняет знак, проявляя такое же поведение, как и функция координат  $x^2$ - $y^2$ . Простейшее представление такой зависимости можно получить, например, в виде:

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 [\cos(k_x) - \cos(k_y)]/2$$

где  $k_x = q_x a$ ,  $k_y = q_y a$  – компоненты волнового вектора q в плоскости ( $k_x$ ,  $k_y = +/-\pi$  на границах зоны Бриллюэна),  $\Delta_0$  – амплитуда или значение модуля функции на осях (x,y).



Рисунок 21. Изменение сверхпроводящей щели в зависимости о направления волнового вектора: а) в *s*-волновой симметрии (нет нулей функции щели); b) в *d*-волновой симметрии с изменением знака функции щели на диагоналях зоны Бриллюэна; c) экспериментальные данные измерений методом ARPES [223], демонстрирующие обращение в ноль модуля щели на диагонали.

В связи с такой симметрией функции сверхпроводящей щели в купратах диагональные направления в квадратной обратной решетке получили название «узловых» (nodal) направлений, а направления вдоль осей (и, значит, вдоль связей Си-О-Си в прямой решетке) – противо-узловых, антинодальных (anti-nodal), см. также Рисунок 16.

Иная ситуация с поведением сверхпроводящей щелью была экспериментально определена в соединениях на основе железа. Данные ARPES свидетельствуют о том, что щель в сверхпроводящем состоянии открывается как на дырочных, так и на электронных участках поверхности Ферми, соответственно, вокруг центра зоны Г и вокруг точки М (см. Рисунки 18 и 19) [207,226,227,228,229,230,231], причем модуль щели на разных листах принимает разные значения [16,227], оставаясь практически постоянным, без узлов  $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ , в пределах одного листа вне зависимости от Рисунок 22. направления волнового вектора, Другие фазо-чувствительные экспериментальные техники, например, туннелирование через контакты Джозефсона (Josephson tunneling, Josephson junctions) и другие, также выявили *s*-волновой характер поведения сверхпроводящей щели [232,233,234,235], однако знаки этой функции на разных листах предполагались разными. Этот вариант симметрии спаривания получил название *s*<sup>±</sup> [19,203,236,237,238].



Рисунок 22. Слева - экспериментальные данные определения модуля функции щели в оптимально-легированном  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$  с дырочной проводимостью в зависимости от направления волнового вектора [227]. Справа – зависимость модулей трех щелей на разных участках поверхности Ферми от температуры и схематическое представление измеренных щелей в разложенной (unfolded) зоне [226].

Простейшее представление такой симметрии функции, зависящей от волнового вектора, с учетом расположения различных участков поверхности Ферми в зоне Бриллюэна, можно записать в виде:

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 [\cos(k_x) + \cos(k_y)]/2$$

Именно такая симметрия спаривания  $S^{\pm}$  объясняет наличие резонансного локализованного возбуждения в сверхпроводниках на основе железа, обнаруженного в экспериментах по рассеянию нейтронов [18,19]. С другой стороны, иной вариант спаривания с одинаковыми знаками функции щели, так называемая симметрия  $S^{++}$ , также рассматривался в связи с предложенным механизмом спаривания через орбитальные флуктуации [239,240,241,242,243,244]. Некоторые экспериментальные данные, полученные методом ARPES, истолковывались в рамках именной этой симметрии спаривания. Следствия разных моделей для наблюдаемых интенсивностей в экспериментах по рассеянию нейтронов [245] на железосодержащих сверхпроводниках рассматриваются в Главе 5.

Различные типы спаривания, встречающиеся в разных сверхпроводниках, можно схематически отобразить, как показано на Рисунке 23 [246], на котором характерное

поведение сверхпроводящих щелей представлено в виде «хребтов» и провалов на плоскости. Обычные сверхпроводники с *s*-волновым спариванием и одной щелью противопоставлены *d*-волновым купратам с переменным знаком функции щели. Сверхпроводники с разными щелями представлены «обычным» электрон-фононным случаем MgB<sub>2</sub> – 2 щели одного знака на разных участках поверхности Ферми, и наконец, сверхпроводники на основе железа с разными щелями и разными знаками щелевой функции.



Рисунок 23. Схематическое представление поведения функции щели в различных сверхпроводниках: а) s-волновая щель в обычных сверхпроводниках БКШ; b) d-волновая функция щели, изменяющая знак в пределах одного листа поверхности Ферми; c) случай «обычного» MgB<sub>2</sub> с двумя разными щелями одного знака на разных листах поверхности Ферми; d) s<sup>+-</sup> симметрия с изменением знака функции щели на разных листах поверхности Ферми.

Существенный интерес представляет сопоставление сверхпроводников на основе меди и железа между собой и с другими, в том числе с обычными сверхпроводниками, с точки зрения силы взаимодействий, приводящих к спариванию. Эту величину можно определить, как отношение  $2\Delta/k_BT_c$ , которое для модели БКШ равно 3.52, формула (2). Такое сопоставление проведено В работе [247], большое где количество экспериментальных данных представлено в виде зависимостей  $2\Delta/k_BT_c$  от  $k_BT_c$ , Рисунок 24. Для двух-щелевых сверхпроводников анализируются обе щели – меньшая  $\Delta_{<}$  и большая  $\Delta_{>}$ . Для теории БКШ характерно, что  $\Delta_{0}/T_{c}$  не зависит от константы связи λ и T<sub>c</sub> (уравнения 1 и 3), однако для сверхпроводников с межзонными переходами и разными щелями такая зависимость имеет место [248], причем для обеих щелей.

Обычные сверхпроводники, на Рисунке 24 действительно концентрируются вблизи горизонтальной линии, несколько выше предела слабой связи БКШ. В то же время сверхпроводники на основе железа и меди располагаются существенно выше этого Характерен пример двух соединений MgB2 и дырочно-легированный предела. Ва<sub>1-х</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с практически совпадающими температурами сверхпроводящего перехода -39 К и 38.5 К соответственно. В БКШ-подобном MgB<sub>2</sub> отношение верхней щели к  $T_c$ составляет ~3.9, т.е. всего на 10% выше предела слабой связи 3.52, тогда как верхняя щель в  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  дает практически вдвое более высокое отношение ~7.0. Купратные сверхпроводники проявляют самые высокие константы связи, при этом из рассмотрения исключены недодопированные составы из-за существенных эффектов «псевдощелевой» фазы и близости к Моттовскому изолятору. Их «зона» заштрихована на Рисунке 24. Пниктиды и селениды железа занимают некоторое промежуточное положение между купратами и обычными сверхпроводниками, концентрируясь вокруг единой с купратами линейной зависимости:  $2\Delta/k_BT_c = const + 4.0 T_c/K$ .





Из рассмотрения приведенных данных также можно сделать вывод, что если купратные сверхпроводники относятся, несомненно, к соединениям с сильной связью, то сверхпроводники на основе железа проявляют сравнительно широкий спектр константы связи между слабой (типа БКШ) и сильной. При этом сравнительно высокие

значения отношений двух щелей  $\Delta_>/\Delta_< > 1.5$ , возможно, свидетельствует о существенном вкладе внутри-зонных переходов по сравнению с между-зонными [248], что добавляет разнообразия в уже достаточно «пеструю» картину спаривающих взаимодействий в пниктидах и халькогенидах железа.

Из рассмотрения сверхпроводящих свойств, проведенного выше, очевидно, что для высокотемпературных сверхпроводников используются основные представления теории БКШ – спаривание, сверхпроводящая щель, сила связи. В какой мере сама эта теория применима к необычным сверхпроводникам? Электрон-фононное спаривание БКШ описывается локальным потенциалом V с матричными элементами, входящими в уравнение (2) для щели. Эта локальность возможна из-за запаздывающего характера электрон-электронного взаимодействия через фононы благодаря большой разнице масс электронов и ионов - отрицательно заряженные электроны попадают в одно и то же место с локально увеличенной плотностью положительного (ионного) заряда в разные моменты времени, что позволяет уменьшить Кулоновское отталкивание двух носителей заряда. Локальное, на одном узле, взаимодействие в купратах – отталкивающее. Оно, как обсуждалось, за счет корреляций, связанных с кулоновским отталкиванием, может объяснить появление магнитных взаимодействий между соседними узлами решетки, и, в частности, к магнитный порядок в материнских фазах купратов. При наличии отталкивания с положительными компонентами V<sub>kk</sub>, в уравнении (2) его возможное решение  $\Delta(k)$  не может оставаться постоянным как функция волнового вектора и должно изменять знак:

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$$

при каких-нибудь значениях волнового вектора Q. Этого можно достичь, например, *d*волновой симметрией, осуществленной на одном листе поверхности Ферми, что, очевидно, реализуется в купратах, или разными знаками функции щели на разных листах поверхности Ферми, как это трактуется в моделях спаривания  $s^{\pm}$  в пниктидах и халькогенидах железа. Требуемый характер импульсной зависимости спаривания возможен в предлагаемых теориях сверхпроводимости на основе магнитных взаимодействий [26,31,249]. Иначе говоря, временные корреляции электронных взаимодействий в теории БКШ переносятся на пространственные корреляции электронных распределений при условии определяющей роли магнетизма в необычных

60

сверхпроводниках.

Кроме этого различия существенным обстоятельством является также неодинаковая роль сверхпроводящих флуктуаций. В обычных сверхпроводниках они очень малы, так что выше перехода, по сути, никаких пар нет, они возникают вместе со сверхпроводимостью. В купратах же, например, даже при оптимальном допировании критические флуктуации могут занимать уже интервал в несколько градусов, а в недодопированных «псевдо-щелевых» фазах интервал может быть еще шире [250,251]. Роль сверхпроводящих флуктуаций была подчеркнута в работе [47], в которой предложено также объяснение куполообразной формы зависимости температуры сверхпроводящего перехода от концентрации носителей, Рисунок 25.



Рисунок 25. Слева: формирование «сверхпроводящего купола» при увеличении концентрации носителей заряда [47]: увеличение  $T_c$  при увеличении «жесткости» (stiffness) сверхпроводящей фазы, пропорциональной количеству свободных носителей заряда и конкурирующий эффект уменьшения  $T_c$ , которая стремится к нулю в теории среднего поля (нет сверхпроводимости БКШ); справа – график Уемуры (Uemura plot [252]), демонстрирующий увеличение  $T_c$  при увеличении скорости релаксации подвижных зарядов.

Основным мотивом рассуждений является наличие сильных классических флуктуаций в сверхпроводниках с малой концентрацией носителей заряда, в которых температура перехода будет ограничена температурой (энергией или «жесткостью» фазы, phase stiffness) фазового когерентного упорядочения, пропорциональной концентрации носителей. В случае, если эта температура меньше температуры перехода в теории среднего поля (mean field, MF), которой является теория БКШ, то она и определит верхний предел  $T_c$ . Именно такими фазами и являются «псевдо-щелевые» фазы в купратах. При увеличении концентрации носителей, при оптимальном

допировании эта «жесткость» фазы превысит энергетический масштаб, связанный со средне-полевой температурой БКШ, которая теперь и будет определять  $T_c$  при более высоких концентрациях носителей в передопированном режиме, которому, по этим представлениям, соответствуют обычные, классические сверхпроводники. Схематическая фазовая диаграмма в таком представлении показана на Рисунке 25 вместе с экспериментальной зависимостью  $T_c$  от отношения концентрации носителей к их массе (так называемый «график Уемуры» (Uemura plot) [252].

Интересно заметить также то обстоятельство, что отталкивающее взаимодействие на одном узле меняет знак на расстояниях, соответствующих ближайшим соседям на квадратной решетке [31,253]. Это открывает возможности для других механизмов сверхпроводимости, связанных с Бозе-Эйнштейновской конденсаций (Bose-Einstein condensation, BEC) уже готовых пар в прямом пространстве. Такая возможность была предложена еще до теории БКШ [254,255]. Действительно, существенным отличием «необычных» высокотемпературных сверхпроводников от «классических», обычных сверхпроводников с электрон-фононным механизмом спаривания является малая длина когерентности  $\xi$  (или размер Куперовской пары) по сравнению с элементными металлическими сверхпроводниками, где она достигает значений  $\mathcal{E} > 10^3$  Å. При этом расстояние между парами составляет ~10 Å, то есть пары колоссально перекрываются, вплетаясь в когерентное состояние всего ансамбля БКШ. В купратах эта длина на 2-3 порядка меньше, причем она сильно анизотропна, с несколькими десятками Å в плоскости CuO<sub>2</sub> и всего несколько Å в направлении, перпендикулярном плоскости [253]. Похожие значения с меньшей анизотропией несколько наблюдаются И В сверхпроводниках на основе железа [256]. В то же время концентрация свободных носителей в обычных сверхпроводниках значительно (на 1-2 порядка) выше, чем в необычных, так что пары носителей заряда в последних практически не перекрываются.

Похожее построение было сделано в уже упоминавшейся модели RVB (Resonating Valence Bond, [36,29]), в которой синглетные (S=0) пары из двух зарядов на соседних ионах «резонируют» между собой, перестраивая пространственные связи пар, и образуют некую жидкость из этих пар в основном состоянии системы. В этой модели пары уже существуют выше температуры перехода и конденсируются в сверхпроводящее состояние при этой температуре (в полной теории, при введении подвижных носителей заряда в области флуктуаций возникают более сложные объекты

– незаряженные «спиноны» (spinons) и бесспиновые «холоны» (holons), которые «рекомбинируют» при переходе в сверхпроводящее состояние). Фазовые диаграммы схематически, как и на Рисунке 25, могут быть объяснены также «соревнованием» температуры когерентного упорядочения, которая увеличивается с концентрацией носителей, и аналога «средне-полевой» температуры БКШ, роль которой играет энергия синглета RVB и которая уменьшается при вливании носителей заряда, разбивающих синглетные пары.

**1.2.5.** Очевидно, что для понимания того, каким образом возникает высокотемпературная сверхпроводимость в купратах, необходимо хорошо представлять именно свойства фаз в *«псевдо-щелевом» режиме* в области недодопированных составов, поскольку именно эта область специфична для необычных сверхпроводников на основе меди, как следует из приведенного рассмотрения.

Свое название эти фазы получили из-за уменьшения спектрального веса различных низкоэнергетических возбуждений в области температур выше сверхпроводящего перехода, зарегистрированного различными экспериментальными техниками. Первые «странности» поведения недодопированных фаз в купратах были обнаружены в измерениях магнитной восприимчивости [257] и сдвиге Найта (Knight shift) [258], а также скорости ядерной спин-решеточной релаксации [259,260]. Было замечено, что разные методы дают несколько отличающиеся характерные температуры появления псевдо-щелевого поведения [261], что, по-видимому, определяется чувствительностью разных методов к магнитным спектрам в разных частях обратного пространства. Позднее появились данные измерений неупругого магнитного рассеяния нейтронов [9,262,263,264,265,266], и предложены способы определения температурных режимов исходя из этих данных [267].

Особенный «псевдо-щелевой режим» проявляет себя не только в магнитных, но и зарядовых степенях свободы, например, форме частотной зависимости В электропроводимости В инфракрасном диапазоне [268,269,261]. Наглядная демонстрация «странного» электронного спектра получена в экспериментах по ARPES [199,253,261]. Оказалось, что в «псевдо-щелевом» состоянии, выше температуры сверхпроводящего перехода в недодопированных фазах купратов, поверхность Ферми восстанавливается лишь частично, как показано на Рисунке 26. Иначе говоря, линии, на

63

которых энергетическая щель равна нулю – собственно то, что определяет поверхность Ферми в металлах – представляют собой несоединяющиеся «арки» (Fermi-arcs), центрированные на «нодальных» осях по диагоналям зоны Бриллюэна, то есть именно там, где обращается в ноль сверхпроводящая щель в сверхпроводящем состоянии [199,253,120,52]. При этом вблизи «анти-нодальных» направлений сохраняется энергетическая щель выше температуры перехода. Получается, что подвижные заряды в «псевдо-щелевой» проводящей фазе могут свободно распространяться только в направлениях, близких к «нодальным», тогда как их движение блокируется щелью в направлениях, близким к «анти-нодальным». Описание различных необычных свойств «псевдо-щелевых» фаз можно найти, например, В многочисленных обзорах [270,271,253,261,273,274,275,124,52,276].



Рисунок 26. Слева: угловая зависимость сверхпроводящей щели и щели в зарядовом спектре выше  $T_c$  в Bi-2212 [261]: поверхность Ферми имеет место в области, где щель обращается в ноль, как в обычном нормальном металле; справа – схематическое представление поведения щели на «арках» поверхности Ферми нормального металла в окрестности «нодального» направления, а также расчет поверхности Ферми и наблюдаемые ее области в экспериментах ARPES [52].

Как уже было отмечено во Введении, одним из существенных свойств «псевдощелевого режима» является возможное соревнование различных состояний, включая сверхпроводящее, с симметрией более низкой, чем основное состояние (квази-) металлической высокотемпературной фазы. Например, методами рассеяния нейтронов [53,277,278] было определено особое магнитное состояние с двумя петлями так называемых орбитальных токов [42,51] внутри одной квадратной ячейки CuO<sub>2</sub>, иногда называемой «плакеткой» Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-plaquette) по числу ионов, «задействованных» в образовании токовых петель (loop currents). Эта специфическая конфигурация сохраняет трансляционную симметрию кристаллической решетки, но нарушает симметрию по отношению к обращению времени, создавая специфический набор небольших, но измеримых, магнитных моментов, направленных перпендикулярно плоскостям CuO<sub>2</sub>.

В нашей работе мы уделили особое внимание другим возможным фазам с «нарушенной» симметрией (broken symmetry phases), который могут конкурировать со сверхпроводимостью, а именно фазам с пространственным упорядочением подвижных зарядов по типу «нематических» жидких кристаллов, или же фазам со «страйпами» (stripe phases), в которых нарушены некоторые поворотные элементы пространственной симметрии исходной фазы [48,49,50,261,54,279,280,281,282]. Результаты этих экспериментов методом рассеяния нейтронов будут рассмотрены в Главе 4.

Магнитная структура и магнитные флуктуации являются ключевыми свойствами высокотемпературных сверхпроводников, на основе которых можно судить о роли магнитных взаимодействий в явлении сверхпроводимости в этих соединениях.

**1.2.6.** Магнитные структуры упорядоченных материнских фаз купратных сверхпроводников были определены методом рассеяния нейтронов сравнительно быстро после синтеза основных классов этих материалов, например: La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [283], La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [284], YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> [285], Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [286], Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [287]. Они все оказалось трехмерными, в том смысле, что магнитные моменты на ионах меди расположены в определенном (антиферромагнитном) порядке не только в плоскостях CuO<sub>2</sub>, но и в соседних плоскостях, которые могут быть расположены сравнительно далеко друг от друга в направлении, перпендикулярном плоскостям. Направление моментов на ионах меди остается в этой же плоскости, иногда с возможным небольшим наклоном-кантингом (canting) - иначе говоря некоторой компонентой магнитного момента вне плоскости. Конкретное направление моментов внутри плоскости и их взаимное расположение между плоскостями зависит от соединения.

Для «однослойных» структур  $La_2CuO_4$  и  $La_2NiO_4$  переход в AFM-фазу происходит уже в ромбически искаженной кристаллической решетке, что фиксирует направление моментов вдоль одной из ее осей или примерно под углом 45 градусов к ближайшим связям Cu-Cu или Ni-Ni, как показано на Рисунке 27. При этом направления моментов на соседних плоскостях (на ионах в углу и в центре ячейки на Рисунке 27) остаются

65

параллельными друг другу, что характерно для так называемых коллинеарных (collinear) структур. В то же время оказалось, что эти моменты в соседних плоскостях направлены противоположным образом в структурах La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, что позволяет определить два разных типа магнитного упорядочения. Температуры упорядочения в обоих представленных соединениях существенно зависят от кислородной сверх-стехиометрии, уменьшаясь для составов с содержанием кислорода более 4 на одну формульную единицу. Для стехиометрического La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> упорядочение происходит ниже  $T_N \sim 325$  K.



Рисунок 27. Разные антиферромагнитные структуры соединений  $La_2CuO_4$ ,  $La_2NiO_4$  и  $K_2NiF_4$  с одинаковыми кристаллическими структурами. Направления локальных магнитных моментов на ионах меди показаны большими стрелками. Меньшие стрелки на ионах кислорода из октаэдра в центре ячейки показывают направления их небольших смещений, сопровождающих переход из тетрагональной в ромбическую фазы, которые в первом приближении можно трактовать, как повороты кислородных октаэдров.

В «однослойных» фазах R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> другого типа, с редкоземельными металлами (P3M) R = Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, встречаются оба этих типа упорядочения между плоскостями. При этом в одном соединении один из типов структур может быть стабильным внутри всего интервала температур упорядоченной фаз, как это имеет место, например, в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [288,289], где упорядочение спинов меди ниже  $T_N \sim 285$  К происходит по варианту La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. С другой стороны, могут реализовываться переходы между обеими магнитными структурами типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, как это наблюдается в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [288]: ниже температуры Неелевского упорядочения  $T_N \sim 275$  К реализуется

структура типа  $La_2NiO_4$ , которая при температуре около 80 К переходит в структуру типа  $La_2CuO_4$ , которая в свою очередь возвращается в структурный тип  $La_2NiO_4$  ниже ~30К.

Из-за того, что кристаллическая решетка этих соединений (типа T', Рисунок 2) остается тетрагональной при всех температурах, возможно возникновение двух «доменов» с взаимно перпендикулярными направлениями магнитных моментов, причем векторная сумма этих моментов в обоих доменах превращается в неколлинеарные (non-collinear) структуры, разные для обоих типов  $La_2CuO_4$  и  $La_2NiO_4$ , как показано на Рисунке 28.

При случайно равном объеме в одном образце двух пространственно разнесенных доменов обе эти конфигурации – неколлинеарная структура или совокупность двух доменов - неразличимы в экспериментах по рассеянию излучения [288,289,290,291]. В то же время эксперименты по зависимости интенсивности магнитно-структурных рефлексов от внешнего магнитного поля свидетельствуют о предпочтительности именно неколлинеарной структуры [289,290,292].





Рисунок 28. Формирование неколлинеарных антиферромагнитных структур соединений La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> из двух коллинеарных доменов. В нейтронном эксперименте неколлинеарные структуры неотличимы от совокупности двух доменов с одинаковыми объемами. Различие проявляется в спектрах магнитных возбуждений или по отсутствию гистерезиса в зависимости интенсивности Брэгговских пиков от магнитного поля в плоскости.

Дополнительным усложнением в случае данных структур с редкоземельными элементами является наличие магнитных моментов не только на ионах меди, но и на ионах P3M, которые могут быть направлены в плоскости или перпендикулярно к ней, а также иметь различную температурную зависимость. Например, в случае соединений Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, которые представляют собой предмет наших исследований, описанных в Главе 3, все магнитные моменты – как на ионах меди, так и на ионах РЗМ – направлены в базисной плоскости, причем направление моментов на ионах РЗМ согласовано с направлениями моментов на ионах меди. Величина же моментов РЗМ и их температурная зависимость кардинальным образом отличаются: в случае крамерсовского (H.Kramers, 1930) иона  $Nd^{3+}$  с полуцелым моментом и, соответственно, двукратно вырожденным основным состоянием магнитный момент на нем резко увеличивается при понижении температуры [288], тогда как некрамерсовский ион Pr<sup>3+</sup> с целым моментом и невырожденным немагнитным основным состоянием имеет сравнительно небольшой наведенный магнитный момент во всем интервале существования магнитно-упорядоченной фазы [289].

Магнитная структура AFM-фазы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ниже  $T_N \sim 425$  К в значительной мере диктуется наличием сдвоенных слоев CuO<sub>2</sub>. Внутри каждого такого слоя имеет место такой же антиферромагнитный порядок спинов на соседних ионах меди, как и для рассмотренных выше купратов R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, однако направление моментов теперь соответствует кратчайшей связи Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>, как показано на Рисунке 29, где изображены только ионы меди в этой структуре (сравнить с Рисунком 3, где показаны все ионы). При этом соседние пары слоев также ориентированы антиферромагнитным образом друг по отношению к другу [293]. Магнитных моментов на ионах меди Cu<sup>1+</sup> в бескислородных слоях не обнаружено, что соответствует полностью заполненной электронной оболочке 3d<sup>10</sup> этого иона.

Существенным следствием наличия сдвоенных слоев в структуре YBCO является специфическая зависимость структурных факторов для рассеяния волнового излучения, в том числе нейтронного. Амплитуды рассеянных волн от двух слоев будут складываться или вычитаться, образуя нечетные (odd) или четные (even) состояния рассеянных волн, интенсивность которых будет модулированы факторами, зависящими от относительного расстояния z = d/c = 0.28 между слоями (здесь параметр решетки c = 11.83 Å, и «толщина» сдвоенного слоя d = 3.31 Å, для соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>):

68



69

Рисунок 29. Магнитная структура соединения  $YBa_2Cu_3O_6$ . Стрелками показаны направления магнитных моментов на ионах меди  $Cu^{2+}$  в сдвоенных слоях  $CuO_2$ . Магнитные моменты на ионах  $Cu^{1+}$  в «цепочечных» слоях  $CuO_x$  не обнаружены.

$$G_{odd} \sim \sin^2(\pi z L)$$
 5(a)

$$G_{even} \sim \cos^2(\pi z L)$$
 5(b)

где *L* - компонента волнового вектора обратной решетки в направлении, перпендикулярном базисной плоскости. Эти множители или так называемые формфакторы играют существенное значение при выборе оптимальных областей обратного пространства при определении спектров магнитных возбуждений соединения  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , например, обнаруженная первой резонансная мода появляется в нечетном канале, то есть ее нельзя наблюдать при L = n/z = n'3.57 (L=0, 3.57, 7.14, ...), тогда как ее интенсивность будет максимальна около L = (n+1/2)/z = (n+1/2)'3.57 (L=1.78, 5.36, ...). На «оптических» значениях L=0, 3.57, 7.14, ... будет наблюдаться позднее обнаруженный в наших работах «оптический» резонанс (Глава 4).

Общим свойством для всех рассмотренных купратов и их аналогов является наличие одного и того же волнового вектора  $k_0$  который характеризует упорядочение в магнитно-активных плоскостях CuO<sub>2</sub>. Этот вектор для всех магнитных структур купратов равен

$$\boldsymbol{k}_0 = (\pi/a, \pi/a)$$

в двумерных векторных компонентах тетрагональной решетки (Рисунок 8) с параметром *a*, равным ближайшему расстоянию между ионами меди. Иногда этот вектор магнитной структуры обозначают, как ( $\pi,\pi$ ) или ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), в зависимости от принятой системы обозначений основных векторов решетки. Вектор AFM упорядочения означает появление новой симметрии и, соответственно, новых сверхструктурных отражений в экспериментах по рассеянию излучения или, в более общем виде, новых (магнитных) зон Бриллюэна. Этот вектор не связан с направлением магнитного момента на ионах меди, он определяет периодичность, чередование ориентации моментов на различных узлах кристаллической решетки. Действительно, фаза «стоячей» волны с этим вектором, *ехр(ik<sub>0</sub>R)*, принимает значения +1 или -1 на всех векторах прямой решетки R = (na, ma) с целочисленными *n* и *m*:

 $exp(ik_0 \mathbf{R}) = exp[i\pi(n+m)] = +1$  (четная сумма) или -1 (нечетная сумма).

что, как нетрудно убедиться, задает чередование направлений магнитных моментов на ионах меди, например, на Рисунках 27 и 29. Этот вектор, который может также называться  $Q_{AF}$  или  $Q_{2D}$ , удобно использовать при теоретическом описании магнитных структур и спектров магнитных возбуждений и при практических измерениях, например, методом рассеяния нейтронов. Новые отражения в упорядоченной фазе появляются, в частности, в точках обратной решетки (0.5 0.5 L) =  $Q_{AF} + (0 \ 0 \ L)$ , с целыми  $L = 0, \pm 1, \pm 2...,$  хотя некоторые такие рефлексы могут иметь, из-за особенностей конкретной решетки, и нулевую интенсивность, как, например, антиферромагнитное отражение (0.5 0.5 0) в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>.

Другим общим для купратов свойством является примерное равенство моментов на ионах меди в материнских фазах сверхпроводников в области низких температур: измеренные моменты составляют  $m_{Cu} \sim 0.4$ -0.6  $\mu_B$  [294]. Эти величины, однако, практически вдвое меньше, чем теоретическое значение в 1  $\mu_B$  (магнетон Бора) для свободного электрона со спином s=1/2, которым также обладает ион меди Cu<sup>2+</sup> с электронной конфигурацией  $3d^9$ . Уменьшение этой величины в купратах связывается с влиянием квантовых поправок из-за спиновых флуктуаций, усиленных из-за пониженной размерности слоевых структур.

Как уже отмечалось выше, материнские фазы сверхпроводников на основе железа являются металлами, в отличие от непроводящих аналогов в купратах. Возникновение наблюдаемого статического антиферромагнитного упорядочения в этих соединениях

[176,177,178,179] связывают с возникновением волны спиновой плотности (SDW), которая определяется условиями, близкими к «нестингу» (nesting) или совпадению расстояний между некоторыми участками поверхности Ферми металла в значительных областях обратного пространства [19,181,202,203,295,296,297]. При этом возникающие магнитные моменты на ионах железа, также, как и в купратах, удобно представлять в виде векторов, связанных с этими узлами прямой решетки, т.е. векторная модель магнитных структур и построенные на их основе модели обменных взаимодействий хорошо работают и в случае магнитно-упорядоченных фаз в соединениях на основе железа [16].

Магнитная структура магнитно-упорядоченных материнских фаз В сверхпроводниках на основе железа, с одной стороны, подобна описанной выше для купратов, но с другой стороны имеются определенные отличия. Магнитные моменты на ионах железа также лежат в базисной плоскости, однако их ориентация на ближайших соседях может быть антипараллельной или параллельной, создавая «страйповую» структуру, отличную от «Неелевской» в купратах. Эти страйпы можно получить, рассматривание наложение двух «Неелевских» магнитных подрешеток, каждая из которых имеет такое же строение, как в купратах. Получаемое чередование моментов различно для пниктидов семейств "1111", "111", и "122" с одной стороны, и для семейства "11" халькогенидов Fe(SeTe), с другой, как показано на Рисунке 30. Для пниктидов характерен тот же магнитный вектор упорядочения в плоскости ( $\pi$ , $\pi$ ) или  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , что и для купратов, тогда как для халькогенидов он другой, типа  $(\frac{1}{2}, 0)$ , который соответствует так называемой структуре «сдвоенных страйпов».

Как уже отмечалось, все слои с ионами железа расположены один над другим, магнитный порядок чередования может быть как ферромагнитным, так И антиферромагнитным в семействе "1111", то в семействах "122", "111" и "11" предпочтительным оказывается антиферромагнитный порядок В направлении вертикальной (тетрагональной) оси.

Температуры статического AFM упорядочения пниктидов варьируются в пределах 110-220 К в различных соединениях семейств "1111" и "122", опускаясь до нескольких десятков градусов в стехиометрических фазах семейства "111" [16]. В семействе халькогенидов типа "11" температуры перехода также ниже 100 К, однако получение стехиометрических составов в них затруднено из-за присутствия избыточного железа. В

71

дальнейшем мы не будем подробно останавливаться на особенностях магнитной структуры и взаимодействий в халькогенидах семейства "11", которые выходят за рамки наших работ.



Рисунок 30. Антиферромагнитные структуры в плоскости материнских фаз сверхпроводящих соединений на основе железа: а) для семейств "1111", "111" и "122"; b) – для семейства "11". Стрелками показаны направления магнитных моментов на ионах железа. Показаны также основные векторы трансляций тетрагональных (красным цветом) и ромбически искаженных кристаллических решеток (синим цветом).

Следует иметь в виду то обстоятельство, что в пниктидах стехиометрического состава магнитный переход сопровождается также и структурным переходом в ромбическую фазу при практически той же самой температуре (например, Рисунок 11), поэтому часто используются обозначения векторов в координатах ромбической фазы. Кроме того, наличие удвоенного количества ионов железа в ячейке, эквивалентной по размерам с медной (Рисунок 8) и поворот на 45 градусов осей «железного» минимального квадрата по отношению к «медному» приводят иногда к путанице и трудностям в сравнении разных систем. На Рисунке 31 показана элементарная ячейка, построенная только на ионах железа и показаны векторы обратной решетки, характерные для трех разных (тетрагональных) решеток, содержащих в базисной плоскости 1, 2 или 4 иона железа (решетки Fe1, Fe2, Fe4). Самую большую ячейку Fe4 с 4-мя ионами железа часто используются для описания «правильной» структуры с ромбическими искажениями. Ей соответствует самая маленькая зона Бриллюэна в
обратном пространстве. Во избежание путаницы в литературе часто употребляют обозначение векторов с указанием решетки, для которой выбрана система координат. Тогда, например, вектор магнитного упорядочения пниктидов должен быть указан, как  $Q_{Fe2} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2})$  или  $k_0 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2})_{Fe2}$ .



Рисунок 31. Различные используемые кристаллические ячейки в плоскости, применяемые для описания трансляционной симметрии различных фаз соединений на основе железа. Слева – в прямом пространстве, справа – в обратном пространстве с цветовым кодом соответствия, с указанием обозначения вектора AFM-упорядочения в соединениях семейства "122" в разных кристаллографических установках (координатах). Сравнить с Рисунками 8 и 30.

Величины магнитных моментов на ионах железа, в отличие от купратов, демонстрируют значительный разброс: от ~0.3 до ~0.9  $\mu_B$  в семействе "1111", более постоянные значения 0.85-0.95  $\mu_B$  в семействе "122", и совсем малые моменты ~0.1  $\mu_B$  в семействе "111" [16]. Если сам по себе разброс моментов не слишком удивителен для упорядочения по типу спиновой волны плотности, то предсказываемые в многочисленных расчетах по методу LDA (local density approximation) моменты порядка 1.5-2  $\mu_B$  [181,202,203,295,296,297,298] оказались существенно выше экспериментальных. В целом вопрос остается открытым [237,299], хотя предложены более подходящие методики расчета, объединяющие DFT (density functional theory) и DMFT (dynamical mean field theory) подходы [300].

С точки зрения температуры магнитного упорядочения и величины магнитного момента наиболее необычными являются селенидные фазы интеркалированные щелочными металлами номинальных составов "245" ( $A_2Fe_4Se_5$ , A = K, Rb, Cs) [301,302]. Действительно, сосуществование высоких, более 500 К, температур магнитного упорядочения и больших магнитных моментов, порядка 3.2-3.4  $\mu_B$  на ион железа [303],

должно было быть увязано со сверхпроводимостью, хотя и со сравнительно невысокой температурой перехода около 30К [163,164,165,304]. Кристаллическая структура этих фаз характеризуется упорядочением вакансий ионов железа: в каждом слое FeSe отсутствует один ион железа из пяти, и образуются блоки из четырех ионов Fe, чередующихся с вакансиями, причем вакансии упорядочиваются таким образом, что образуется так называемая блоковая структура (block structure) или сверхструктура  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ [167,168], на Рисунке 32, с как показано необычным для других сверхпроводников волновым вектором  $Q_{AF} = (3/5 \ 1/5)$ , характеризующим магнитное упорядочение этой структуры.



Рисунок 32. Слева - электронная фазовая диаграмма соединения  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  из семейства селенидов "245". В центре – трехмерное представление кристаллической структуры «блок»-фазы с упорядоченными вакансиями. Справа – плоскости ионов железа и элементарные ячейки без вакансий и с вакансиями в «блок»-фазе со сверхструктурой  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ .

Одна из особенностей этих фаз состоит в том, что в этой системе отсутствуют дырочная поверхность Ферми вокруг центра зоны Бриллюэна точки Г, как это следует из теоретических расчетов [305,306,307] и экспериментальных (ARPES) данных [308,309,310,311]. С другой стороны, в этих соединениях, также как и в других Ba-122 [312], семействах, например, многие экспериментальные данные свидетельствуют пространственном расслоении магнитно-упорядоченной 0 непроводящей и сверхпроводящей фаз [130,166,313,314]. Сверхпроводящая фаза предположительно имеет составы A<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> [168,169] и может совпадать со сверхпроводниками. синтезированными серии для металлов A = Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb, Eu при  $x \le 1$  [315]. В теоретических работах предсказывали

различные типы спаривания, такие как *d*-волновой или особый тип  $s^{+-}$  спаривания между связывающими (bonding) и разрыхляющими (anti-bonding) состояниями [240,316,317,318,319], причем предполагалось также наличие резонансного возбуждения [317,318,319,320]. Изучение магнитных возбуждений в этих специфических соединениях представляет собой часть наших работ, описанных в Главе 5.

Знание магнитной структуры является необходимым элементом для понимания *спектров магнитных возбуждений*. Эти спектры во всех семействах необычных сверхпроводников подвергались детальному изучению со времени синтеза первых соединений и продолжаются и сейчас с использованием наиболее качественных доступных монокристаллов. Подробные обзоры исследований магнитных (спиновых) флуктуаций можно найти для как сверхпроводящих соединений и родственных им систем как на основе меди [293,321,322,323,266,294], так и на основе железа [118,132,324]. Основной экспериментальный вклад здесь приходится на метод неупругого рассеяния нейтронов.

1.2.7. Наиболее подробно исследованы спектры магнитных возбуждений AFMупорядоченных материнских фаз купратов  $La_2CuO_4$  [325,326,327] и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> [263,293,328,329], Рисунок 33. При рассмотрении измеренных спектров следует учитывать, что наиболее распространенной и почти всегда используемой на начальном этапе анализа моделью является приближение спиновых волн (spin wave theory) для локальных моментов, расположенных на магнитно-активных ионах в кристаллической решетке [330]. Базисные сведения об используемых видах магнитного взаимодействия приведены в разделе 1.2.9. В модели спиновых волн слабые возбуждения (магноны) отвечают прецессии магнитных моментов вокруг среднего направления момента. Это прецессию можно представить, как совокупность двух «колебаний» вектора момента в двух перпендикулярных плоскостях, содержащих проходящих через «невозбужденный» магнитный момент. Такие колебания или флуктуации момента можно представить как флуктуации двух различных добавочных векторных компонент, перпендикулярных направлению «невозбужденного» магнитного момента. «Продольные колебания» момента, связанные с изменением его величины (проекции на ось момента) отсутствуют в теории спиновых волн. Это значит, что всегда в спектре присутствуют по крайней мере 2 магнонные ветви. Однако в случае антиферромагнитных структур La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> магнитная ячейка удвоена по сравнению с ионной и в ней присутствуют 2 спиновых подсистемы – одна со спинами в начале координат, связанная с базисом кристаллической (химической) решетки, а другая со спинами, повернутыми в соответствии с вектором магнитной сверхструктуры  $k_0$ , дающим 2 противоположных направления спинов на ионах меди. В итоге в спектре возникают 4 ветви возбуждений, которые можно различить в расчетном спектре для YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> на Рисунке 33, где две пары ветвей, выходящих соответственно из точек  $\Gamma = (0,0)$  (центр зоны Бриллюэна для кристаллической или «химической» ячейки без учета магнитной структуры) и  $Q_{AF} = k_0 = (0.5 \ 0.5)$  (центр зоны Бриллюэна магнитной структуры), наложены друг на друга.



Рисунок 33. Слева – кривые дисперсии магнонов в плоскости (в пренебрежении взаимодействием между слоями CuO<sub>2</sub>), измеренные и рассчитанные для однослойного La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [326]. Справа – дисперсия магнонов в плоскости (левая часть, волновой вектор  $q_{\parallel}$ ) и перпендикулярно плоскости (правая часть, волновой вектор  $q_{\perp}$ ) в соединении YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.15</sub>, параметризованная в работе [263]; следует заметить 4-х кратную разницу энергетической шкалы в левой и правой частях, выбранную для показа анизотропии и слабой дисперсии перпендикулярно плоскости.

Наличие анизотропных взаимодействий приводит к тому, что некоторые ветви не обращаются в ноль в точках  $\Gamma$  и  $Q_{AF}$ , т.е. требуется конечная энергия для отворота момента из заданного направления. Эти энергия называется энергетической щелью в спектре магнитных возбуждений. В пренебрежении анизотропиями взаимодействия в плоскости и без учета связи между плоскостями все кривые дисперсии для  $q_{\perp}$  «падают» в ноль, и остается лишь одна невырожденная ветвь с дисперсией в плоскости. Именно такая ветвь приведена для La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> на Рисунке 33.

Измеренные спектры La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [326] анализировались в модели спиновых волн для локализованных спинов с учетом взаимодействий только в пределах одной плоскости

CuO<sub>2</sub>, что позволяет представить характерную форму всего спектра, которая очень слабо чувствительна к температуре между 10 К и 300 К. К наиболее сильному AFM взаимодействию J~120 мэВ (значение зависит от используемой модели для других взаимодействий) между соседними ионами меди необходимо было добавить взаимодействие между следующими по расстоянию соседними ионами меди. «Небольшие» анизотропии, менее  $10^{-2}J$ , не рассматривались, также, как и межслоевое взаимодействие, т.е. измеренный спектр трактовался как двумерный. Основные расхождения с наиболее простым по форме Гейзенберговским гамильтонианом наблюдались на границе зоны Бриллюэна между точками (1/2 0) и (3/4 1/4), где измерения указывали на ферромагнитное взаимодействие по диагонали ячейки в противоречии с теоретическими расчетами, либо же требовалось вводить особое циклическое биквадратное по спинам взаимодействие внутри одной «плакетки» Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Более детальные измерения [327] ставят под вопрос принципиальную возможность применения модели спиновых волн для самой высокоэнергетической части спектра, однако это не затрагивает области обратного пространства непосредственно вокруг вектора AFM-упорядочения  $Q_{AF} = (1/2 \ 1/2)$ , в которой происходят основные изменения

Схожие черты наблюдаются для спектра магнитных возбуждений YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, которые измерены в целом с меньшей подробностью в области самых высоких частот. Наблюдаемые спектры также имеют сильно выраженный двумерный характер: дисперсия в направлении, перпендикулярном плоскостям, очень незначительна и составляет ~2-3 мэВ из-за малости взаимодействия J<sub>z</sub> между сдвоенными слоями (см. Рисунок 29):  $J_z/J \sim 3.5 \cdot 10^{-5}$  [293] при извлеченном из эксперимента значении  $J = J_{\parallel} =$ 170 мэВ. Следует отметить, что малые анизотропии в антиферромагнетиках с сильным основным обменным интегралом могут давать вполне измеримые экспериментально энергии и энергетические щели в спектрах из-за так называемого «обменного усиления», которое определяется характерной корневой формой зависимостей энергии возбуждений в спин-волновом приближении от взаимодействий, например, в данном случае максимальная дисперсия перпендикулярно плоскостям равна  $4S\sqrt{J\cdot J_z} = 2J\sqrt{J_z/J}$ (S=1/2 – спин ионов Cu<sup>2+</sup>) [263,293]. Эта величина межслоевого взаимодействия остается неизмеренной для La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [294], что, по видимому, объясняется ее меньшей величиной, чем в ҮВСО, как следует из разных величин температур трехмерного

спектра магнитных флуктуаций при легировании и возникновении сверхпроводимости.

упорядочения  $T_N$  [285]. С другой стороны, в АFM-упорядоченном YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> точно также до сих пор не установлена прямыми измерениями величина «анизотропии в плоскости», или взаимодействие, заставляющее медные спины быть направленными в направлении ближайших связей Cu-Cu в тетрагональной структуре YBCO (Рисунок 29). Косвенная оценка по изменению направления ориентации спинов меди в плоскости при наложении магнитного поля дает величину этой анизотропии в десятые доли мэВ. В то же время в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> эта анизотропия составляет ~2.8 мэВ, ее величина по крайней мере частично зависит от возможного в этой ромбической решетке взаимодействия Дзялошинского-Мория (Dzialoshinskiy-Moriya) [331,332]. Интересно, что «плоскости а описывается неравными диагональными компонентами J и J' тензора взаимодействий (см. раздел 1.2.9), примерно одинакова в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и составляет соответственно 5.0 и 5.5 мэВ [263,293] или  $\alpha_{XY} \sim 1\cdot10^{-4}$  по отношению к основному внутри-плоскостному взаимодействию J:  $\alpha_{XY} = (J_{\parallel} - J'_{\parallel})/J_{\parallel} = \Delta J/J$ .

Наиболее сильным, после  $J_{\parallel}$ , оказывается взаимодействие  $J_{\perp}$  между двумя слоями в двухслойной структуре YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, которое, естественно, отсутствует в однослойном La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Оно составляет примерно  $J_{\perp} = 0.08 J_{\parallel} \sim 10$  мэВ [293]. Именно ЭТО взаимодействие определяет расщепление на нечетные и четные состояния или, как еще принято говорить, ветви спектра магнитных возбуждений акустического и оптического (5), типа В соответствии с форм-факторами зависящими от компоненты  $L = q_{\perp}/c^* = c q_{\perp}/2\pi$  волнового вектора, перпендикулярной плоскостям. Конкретно в случае ҮВСО, изображенном на Рисунке 33, дисперсия самой нижней ветви в направлении q<sub>1</sub> определяется взаимодействием J<sub>z</sub> между сдвоенными слоями, вторая ветвь задается плоскостной анизотропией  $\Delta J = |J_{\parallel} - J'_{\parallel}|$ , а две самых верхних – взаимодействием  $J_{\perp}$  между двумя слоями в сдвоенном слое и суммой  $J_{\perp}$  и  $\Delta J$ , соответственно. Слабая дисперсия всех трех последних ветвей связана с добавлением J<sub>z</sub> к этим более сильным взаимодействиям.

Если пренебречь всеми анизотропиями, оставив только взаимодействие внутри сдвоенного слоя  $J_{\perp}$ , то остаются только две невырожденные ветви, причем в центре зоны Бриллюэна энергия акустической ветви обращается в ноль, а оптическая имеет конечную энергию  $4S\sqrt{J_{\parallel} \cdot J_{\perp}} = 2J\sqrt{J_{\perp}/J} \sim 70$  мэВ [328,329]. Эти ветви показаны на Рисунке 34 вместе с модуляцией интенсивности неупругого рассеяния нейтронов

акустической ветви, измеренной вдоль так называемого «магнитного стержня» или линии в обратном пространстве  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} L) = Q_{AF} + (00L)$ . Глобальное уменьшение интенсивности при увеличении L и асимметрия по отношению к L=0 объясняются на форм-фактором рассеяния индивидуальном ионе эффектами меди И экспериментального разрешения. Оптические и акустические ветви на этой линии и вблизи нее имеют максимальную интенсивность, модулированную форм-факторами (5). модуляции интенсивности Тот экспериментальный факт, что соответствуют теоретическому форм-фактору для сдвоенного слоя, свидетельствует, в частности, о том, что одновалентные ионы меди  $Cu^{1+}$  с заполненной *3d*-оболочкой и нулевым спином из «цепочечных» слоев в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+х</sub> действительно не дают вклада в магнитное рассеяние.



Рисунок 34. Слева – измеренные кривые дисперсии «акустических» (сплошные линии) и «оптических» (пунктир) магнонов в соединении  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$  [329] вместе с соответствующей, определенной там же, двумерной магнитной восприимчивостью из измерений абсолютной интенсивности рассеяния. Справа – модуляция интенсивности акустических ветвей вдоль магнитного стержня, изменяющейся в соответствии с форм-фактором (5a) ~*sin*<sup>2</sup>( $\pi zL$ ) [263].

Следует также отметить, что из 4-х ветвей для  $YBa_2Cu_3O_6$  на Рисунке 33 две соответствуют флуктуациям моментов в плоскости (in-plane fluctuations), а две – флуктуациям добавочной компоненты, перпендикулярной плоскости (out-of-plane fluctuations). При измерениях на линии ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}L$ ) =  $Q_{AF}$  + (00L) "in-plane" компонента соответствует ветвям, выходящим из точки  $\Gamma$ , а "out-of-plane" компонента – ветвям, выходящим из точки  $\Gamma$ , а "out-of-plane" компонента – ветвям, выходящим из точки  $Q_{AF}$ . Иначе говоря, на этом «магнитном стержне», проходящем через конец вектора  $Q_{AF}$ , можно зарегистрировать сигнал рассеяния нейтронов от всех четырех возможных компонент спектра магнитных возбуждений, тогда как для подобных «стержней», проходящих через центры зон Бриллюэна «химической»

решетки точки  $\Gamma = (n,m)$  с целыми *n* и *m*, интенсивность рассеяния практически отсутствует. Тот факт, что интенсивность рассеяния быстро убывает при удалении от этой линии ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  L) можно, например, заметить по количеству измеренных точек на кривых дисперсии магнитных возбуждений в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> на Рисунке 33: основные данные собраны вокруг ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), а при приближении к другой точке  $\Gamma$  в плоскости, на векторе (1,0), интенсивность рассеяния падает нуля.

Спектры магнитных возбуждений однослойных магнитно-упорядоченных соединений  $R_2CuO_4$  со структурой T' (R = Pr, Nd) обнаруживают общие особенности с другими купратами: - сильно выраженный двумерный характер с доминирующим взаимодействием между ближайшими ионами меди в плоскостях  $CuO_2$  [333]. Изучение низкоэнергетической области спектра и определение анизотропии магнитных взаимодействий, определяющих особенности магнитной структуры и наблюдаемых фазовых переходов является предметом наших исследований, изложенных в Главе 3.

Спектры магнитных возбуждений AFM-упорядоченных фаз в сверхпроводящих соединениях на основе железа наиболее подробно изучены на подсемействе "122" [334,335,336,337], которое демонстрирует достаточно подобные магнитные спектры различных его представителей  $AFe_2As_2$  (A = Ca, Sr, Ba). На Рисунке 35 приведены данные, полученные для соединения  $CaFe_2As_2$  (Ca-122) вместе с основными обменными взаимодействиями, требующимися для описания спектров в феноменологической векторной модели спиновых волн.



Рисунок 35. Кристаллическая структура и измеренные кривые дисперсии магнонов в материнской фазе CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> семейства "122". Указаны обменные взаимодействия, учтенные при модельном описании экспериментальных данных [334].

В первую очередь следует отметить наличие энергетической щели в спектре возбуждений AFM фаз порядка 5-7 мэВ. Наиболее сильным взаимодействием является обменное антиферромагнитное взаимодействие в плоскости  $J_1$ , как и в купратах, однако его величина несколько меньше, чем в купратах, оставаясь одного порядка с ней [16]. При этом взаимодействия J<sub>c</sub> между слоями ионов железа существенно выше, чем в купратах, что свидетельствует о значительно более трехмерном характере магнитных взаимодействий и, соответственно, формы спектров магнитных возбуждений в пниктидах и халькогенидах железа, что видно из сравнения дисперсии магнонов в плоскости, вдоль компонент волнового вектора Н и К, и перпендикулярно к ней, вдоль компоненты L. Оказалось также, что взаимодействия в плоскости между соседними ионами должны быть разными, так что  $|J_{1a}| > |J_{1b}|$ , причем знак  $J_{1b}$  в разных соединениях и даже в разных экспериментах на одном соединении получался разным. В простейшем представлении это можно понять, исходя из разных параметров решетки а>b в ромбически искаженной кристаллической ячейке в АFM фазе. Чтобы избежать фрустрирующего влияния феррмагнитного знака  $J_{lb}$  и не делать разницы между  $J_{la}$  и  $J_{lb}$ , были предложены другие формы анизотропии взаимодействий, включающие биквадратные по спиновым переменным члены [338,339]. С другой стороны, подход на основе подвижных носителей магнитных моментов (itinerant magnetism) также позволяет достаточно хорошо описать измеренные спектры, в частности их высокоэнергетическую часть, если за основу принять пяти-зонную модель электронного спектра в приближение среднего поля (mean field approximation) [336,340]. Дополнительные свидетельства о предпочтительности модели подвижных моментов дают данные о конечном времени жизни возбуждений высокоэнергетических возбуждений, которые интерпретируются на основе модели Ландау (Landau damping) [334]. Иначе говоря, если в низкоэнергетической области спектров спин-волновое описание вполне отражает измеренные спектры, то при переходе к более высоким энергиям модель мобильных моментов представляется более адекватной. Сведения о спектрах магнитных возбуждений других семейств ферро-пниктидов и халькогенидов можно найти в обзоре [132].

81

1.2.8. Эволюция спектров магнитных возбуждений в области сверхпроводящих составов представляет собой наибольший интерес для оценки роли магнитных взаимодействий в механизме высокотемпературной проводимости. Наиболее подробно исследованными в этом отношении являются соединения  $La_{2-x}A_xCuO_4$  (A = Sr, Ba) и  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  [294]. В первую очередь следует отметить, что характерный энергетический масштаб магнитных спектров остается в целом таким же, как и для материнских АFM-упорядоченных фаз. В оптимально- и немного недодопированных купратах спектр магнитных возбуждений при понижении температуры ниже T<sub>c</sub> существенно перестраивается таким образом, что спектральный вес магнитных возбуждений при низких энергиях уменьшается и увеличивается при более высоких энергиях, то есть в спектре появляется энергетическая щель [266,341,342,343]. Ее иногда называют спиновой щелью (spin gap), для того, чтобы отличать от сверхпроводящей щели, которая возникает не в спиновом, а в зарядовом канале возбуждений. При уменьшении степени допирования общий спектральный вес магнитных возбуждений увеличивается, при этом спиновая щель уменьшается так, что она монотонно зависит от  $T_{c}$  [341], причем примерно одинаковым образом в разных структурных подсемействах [294]. В то же время «край» этой щели, т.е. область перехода спектрального веса от нулевых значений к постоянным, заметно уширяется [266], а область действительно нулевых значений спектрального веса сокращается [344,345].

В то же время форма спектров, а именно распределение спектрального веса магнитных возбуждений или интенсивности магнитного рассеяния нейтронов в зависимости от волнового вектора и энергии, существенно различается в семействах La<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. Магнитная интенсивность в семействе с La сосредоточена на четырех несоразмерных (incommensurate) векторах  $Q_{AF} \pm (\delta, 0)$  и  $Q_{AF} \pm (0, \delta)$ , симметрично расположенных вокруг и вблизи  $Q_{AF} = (0.5 \ 0.5)$ , причем степень этой несоразмерности  $\delta \sim 0.1$  уменьшается при увеличении энергии [343]. Возникновение несоразмерности в распределении магнитного сигнала связывают со страйповой структурой, которая действительно реализуется в виде статического порядка в системе зарядов и спинов при специальном составе x=1/8 в системе La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> или в La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> с x=0.12, легированном Nd [346,347].

В системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+х</sub> изначально все спектральные характеристики относили исключительно к соразмерной (commensurate) позиции  $Q_{AF} = (0.5 \ 0.5)$  [293,266].

82

Именно на этом векторе было впервые обнаружено резонансное возбуждение в акустическом канале, локализованное по волновому вектору и по энергии, около  $E_R = 41$  мэВ - так называемый магнитный или спиновый резонанс [9], Рисунок 36. Было установлено, что этот резонанс действительно связан только с магнитным рассеянием, и что он появляется только в сверхпроводящем состоянии при составах, близким к оптимально-допированному x = 0.5-1 [348,349,350,351,352,266,267]. Это обстоятельство, наряду с установленной пропорциональностью между  $E_R$  и  $T_c$  [353], а также  $E_R$  и величиной сверхпроводящей щели  $\Delta_0$  [354], рассматривается как один из самых веских аргументов о вероятном участии спинового резонанса в механизме спаривания.



Рисунок 36. Температурные изменения спектров неупругого магнитного рассеяния нейтронов в соединениях YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (слева: x=0.92 [9,348], в центре: x=0.5 [344]) и La<sub>2-y</sub>Sr<sub>y</sub>CuO<sub>4</sub> (y=0.16, справа [343]). Отмечены энергии спинового резонанса (41 мэВ) и спиновой щели (28 мэВ) при x=0.92 и изменение параметров резонансной интенсивности в YBCO (исчезновение и уширение импульсной ширины сигнала выше  $T_c$ ); двумерная восприимчивость  $\chi''_{2D}(\omega)$  в акустическом и оптическом каналах при x=0.5. Магнитная восприимчивость на несоразмерном волновом векторе (0.5± $\delta$ , 0.5) и интегрированная по зоне Бриллюэна локальная восприимчивость в LaSCO вместе с параметром несоразмерности  $\delta$  и дисперсией ниспадающей ветви магнонного спектра.

Немного позднее выяснилось, что магнитная интенсивность, появляющаяся в недодопированных сверхпроводниках ниже  $T_c$ , существует также и в некотором диапазоне энергий ниже  $E_R$  (и выше спиновой щели, конечно), причем максимумы интенсивности расположены на несоразмерных позициях [355,356,357,265], похожих по ориентации и расстояниям от  $Q_{AF}$  на те, которые наблюдаются в оптимально

допированном La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> [343]. Эти несоразмерные позиции имели тенденцию к сближению со спиновым резонансом на соразмерном векторе (0.5 0.5), что дало повод рассматривать дисперсию несоразмерных ветвей [266,357,342,358] в направлении к резонансу. Сопоставление экспериментальных данных, полученных на разных семействах сверхпроводящих купратов, свидетельствует об удивительном подобии спектров их магнитных возбуждений в окрестности вектора антиферромагнитного упорядочения, нормированных на соответствующее взаимодействие между ближайшими соседями в плоскости [359,294,360], Рисунок 37.



Рисунок 37. Кривые дисперсии магнитных возбуждений в различных купратах, показывающее их подобие – так называемая Х-форма или дисперсия типа «песочных часов» (hour-glass dispersion) [360].

Подобный вид спектра с «перетяжкой» на некоторой энергии получил название спектра (или дисперсии) типа «песочных» часов ('hour-glass' dispersion). В то же время общей картина не имела адекватного объяснения, включающего одновременно и верхнюю, и нижнюю ветви, особенно с учетом разного температурного поведения высоко- и низко-энергетической частей спектра при переходе в состояние сверхпроводимости [361].

Для составов, характерных для псевдо-щелевой фазы, резонансная интенсивность существует также в некотором интервале выше  $T_c$  [353], в псевдо-щелевом режиме нормальной фазы, причем появление этой интенсивности может служить оценкой высокотемпературной границы  $T^*$  псевдо-щелевого режима [267]. Более слабая интенсивность на соразмерной позиции была также зарегистрирована при энергиях

выше резонансной, как в акустическом, так и в оптическом канале магнитных возбуждений [344,266,267,358]. Изучение частично моно-доменных образцов ромбических фаз в системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+х</sub> позволило сделать вывод о более сложной структуре импульсной зависимости магнитных спектров и предположить ИХ одномерный характер [362]. Последнее обстоятельство кажется важным для понимания возможной роли специального упорядочения в электронной подсистеме с понижением симметрии, таких как упорядочение по типу «нематической» электронной жидкости [48,49,281,54] с потерей определенных элементов симметрии изначального нормального проводящего состояния, и влияния конкуренции близких по энергии фаз в формировании «необычной» сверхпроводимости в этих материалах.

Следует заметить, что несмотря на очевидную связь магнитного резонанса и сверхпроводящего состояния в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, практически в течение десяти лет после открытия в 1992 году его роль ставилась под сомнение из-за того, что такой же резонанс не был обнаружен в однослойных системах  $La_{2-x}A_xCuO_4$  (A = Sr, Ba), и его наличие могло быть связано с какими-то особенностями именно двухслойного YBCO. Однако позднее резонанс был найден в однослойных Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub> (Tl-2201, [363]) и HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+d</sub> (Hg-1201, [364]) с соответствующими зарядовыми и спиновыми энергетическими масштабами, что сняло такие сомнения. Что касается однослойного LaSCO, то в нем с резонансом можно связать широкий максимум при 18 мэВ в оптимально допированном La<sub>1.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>CuO<sub>4</sub>, смещенный из «перешейка» «песочных часов» на нижнюю часть ветвей на несоразмерных позициях, Рисунок 36. Такое смещение резонанса было также подкреплено измерением дополнительной интенсивности ниже Т<sub>с</sub> в магнитном поле в окрестности энергии 9 мэВ в передопированном La<sub>1.82</sub>Sr<sub>0.18</sub>CuO<sub>4</sub> [365] на несоразмерной позиции, по поведению в поле совпадающей с резонансной интенсивностью В  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ [366], И наблюдавшейся также ранее в оптимально допированном  $La_{1.84}Sr_{0.16}CuO_4$  [367].

Изучение спинового резонанса в сверхпроводящих купратах с дырочной проводимостью составляет существенную часть настоящей работы, описанную в Главе 4. Это относится к обнаружению резонанса в системе Bi-2212 со сдвоенными слоями и в передопированных составах этого же соединения, а также в легированном кальцием передопированном (YCa)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, в котором нами зарегистрирован еще и новый тип резонанса в оптическом канале магнитных возбуждений. Кроме того, особое

внимание уделено анизотропии импульсного распределения магнитной интенсивности в псевдо-щелевом режиме, для чего были приготовлены, по специальной методике (detwinning), практически однодоменные высококачественные образцы системы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> в широком диапазоне допирования.

В сверхпроводниках на основе железа в семействе пниктидов "122" небольшое допирование, до 2-4%, практически не изменяет спектра, вызывая его незначительное смягчение при соответствующем уменьшении температуры упорядочения, однако при больших концентрациях легирующих добавок анизотропия спектров, или разница между дисперсией в слоях и перпендикулярно к ним, существенно усиливается, т.е. спектры приобретают гораздо более выраженный двухмерный характер [368], хотя все же менее резкий, чем в купратах. Важно, что как и в купратах, при подавлении AFM статического упорядочения глобальный энергетический масштаб магнитных флуктуаций в плоскости практически не изменяется, хотя электронно- и дырочнолегированные системы ведут себя немного по-разному [369,370,371]. С другой стороны, в низкоэнергетической области происходит существенная перестройка спектра [132], связанная с появлением спиновой щели, как и в купратах, так и подобного же спинового резонанса. На Рисунке 38 показаны проинтегрированные по импульсу в плоскости



Рисунок 38. Слева: а) объединенная электронная фазовая диаграмма семейства "122" с электронным BaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>As<sub>2</sub> и дырочным Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> допированием; b,c,d) иллюстрации измерения магнитной восприимчивости и электросопротивления некоторых составов; и e,f,g) кривые дисперсии их магнитных возбуждений. Отметим разницу спектра для «предельного» состава KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с низкой  $T_c$  и иным типом спаривания. Справа: изменение спектральных распределений магнитной интенсивности в зависимости от степени зарядового легирования [132].

спектральные распределения магнитного рассеяния в семействе "122" с дырочной  $(Ba_{1-x}K_xFe_2As_2)$  и электронной  $(BaFe_{2-x}Ni_xAs_2)$  проводимостью. Следует отметить полное подавление высокоэнергетической части спектра в передопированном сверхпроводнике стехиометрического состава KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с низкой температурой перехода  $T_c \sim 3.5$  K, в котором роль спиновых флуктуаций остается неясной из-за сложной поверхности Ферми и структуры сверхпроводящих щелей [372,373].

Спиновый резонанс в сверхпроводниках на основе железа наблюдается также на волновом векторе  $Q_{AF} = (0.5 \ 0.5)_{Fe2}$ , определяющем структуру магнитно-упорядоченной фазы [132]. Это коллективное возбуждение магнитной подсистемы было обнаружено во всех известных к настоящему времени семействах пниктидов и халькогенидов железа в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, например, собранных в обзоре [324]. При этом резонанс наблюдается в сверхпроводящем состоянии независимо от типа легирования – дырочного или электронного, а также в системах, в которых сверхпроводимость возникает при изовалентном легировании. На Рисунке 39 показаны распределения интенсивности магнитного рассеяния нейтронов по энергии и температурные зависимости параметров резонанса в оптимально-допированном соединении BaFe<sub>1.85</sub>Co<sub>0.15</sub>As<sub>2</sub> из семейства "122" [18]. Характерные энергии спинового резонанса составляют примерно 5-15 мэВ в зависимости от соединения, что заметно меньше, чем 25-45 мэВ в купратах.



Рисунок 39. Температурная зависимость спектра магнитных флуктуаций BaFe<sub>1.85</sub>Co<sub>0.15</sub>As<sub>2</sub>: слева – магнитная восприимчивость на AFM волновом векторе; справа – а) интенсивность рассеяния нейтронов для некоторых характерных энергий, b) детализация температурной зависимости спектров, c) энергия резонанса и d) сверхпроводящая щель с подобными температурными изменениями.

Заметим, что специфическая форма спектра купратов типа «песочных часов» не является характерной для соединений на основе железа [132]. Кроме того, в отличие от купратов, здесь было обнаружено более сложное поведение резонансной интенсивности в разных семействах и в пределах одного семейства в зависимости от степени легирования. Например, резонансная интенсивность в недодопированных и оптимально допированных составах может состоять из двух вкладов при различных энергиях [374,375], причем низкоэнергетический резонанс имеет дисперсию в направлении волнового вектора перпендикулярно плоскостям, тогда как высокоэнергетический резонанс от этой компоненты не зависит. Такое «расщепление» резонанса, которое составляет около 3 мэВ, исчезает в области передопированных составов, где наблюдается резонанс только при одной энергии. Кроме того, обе компоненты резонансной моды соответствуют разной поляризации спиновых флуктуаций – в плоскости (in-plane) для более высокой энергии или перпендикулярно плоскости (out-ofplane) для более низкой энергии, причем различие существует для недодопированных и оптимально допированных составов и нивелируется в передопированных составах в соединениях с электронным типом легирования NaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>As [374,376], BaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub> [375] и BaFe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>As<sub>2</sub> [377,378]. В дырочно-допированном Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> эта анизотропия сохраняется и в передопированных составах [379,380]. Более низкие энергии спиновых флуктуаций вне плоскости по сравнению с энергией флуктуаций в плоскости характерны и для магнитно-упорядоченных ферро-пниктидов и халькогенидов [381,382,383], в чем также проявляется их отличие от купратов, причем обнаружение продольных спиновых флуктуаций в BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [383] ставит под сомнение вообще применимость модели спиновых волн в этих проводящих соединениях с AFM упорядочением по типу волны спиновой плотности (SDW).

Явная анизотропия резонансной моды дает основания предполагать существенную роль орбитальных степеней свободы в его формировании [377,374]. С другой стороны, спиновые флуктуации имеют четко выраженную связь со сверхпроводящим переходом [384,376], причем наличие двух резонансных энергий может быть связано с различным влиянием магнитного упорядочения на возбуждения с двумя взаимно перпендикулярными волновыми векторами магнитного порядка в ромбически искаженной фазе, как предположено теоретически [385] и наблюдалось в эксперименте по рассеянию нейтронов [386]. Такие различия связываются с нематическим порядком

88

электронных спинов [387], который должен быть связан взаимным влиянием (interplay) со спиновыми флуктуациями и сверхпроводимостью [388,389]. Изучение нематически упорядоченных фаз также, как и в купратах, требует создания однодоменных образцов, однако в соединениях на основе железа это дополнительно затруднено низкими температурами, ниже комнатной, при которых приходится проводить ориентирование структурных доменов (detwinning) под одноосным давлением. Несмотря на эти эксперименты однодоменными образцами трудности С начали выполняться [390,391,392,393]. Исследования магнитных флуктуаций в нематически упорядоченных фазах на однодоменных образцах, приготовленных 'in situ' в специальном низкотемпературном устройстве переменного одноосного давления, составляют часть наших работ, представленных в Главе 5.

1.2.9. В этом разделе сделаем несколько замечаний о виде магнитных взаимодействий, обычно рассматриваемых при анализе магнитных структур и спектров магнитных возбуждений в высокотемпературных сверхпроводниках, как обсуждалось в разделах 1.2.7 и 1.2.8. Действительно, как сами магнитные структуры, так и спектры магнитных возбуждений напрямую зависят от взаимодействий между магнитными моментами или спинами на магнитно-активных ионах соединения. Наиболее простое описание взаимодействий можно получить В векторной этих модели ДЛЯ локализованных моментов, которая достаточно хорошо подходит для магнитноупорядоченных материнских фаз в соединениях на основе меди и на основе железа. В низшем порядке такое взаимодействие должно быть пропорционально произведению проекций обоих взаимодействующих векторов спинов  $S_1$  и  $S_2$  с коэффициентом (силой) взаимодействия, определяемым обменным интегралом Ј. Простейшая и широко используемая форма для энергии такого билинейного взаимодействия записывается в виде Гейзенберговского (W.Heisenberg) гамильтониана

$$H = -JS_1S_2$$

В такой записи минимум энергии достигается при параллельной ориентации спинов, если J>0 (ферромагнитное взаимодействие), и при антипараллельной ориентации спинов, если J<0 (антиферромагнитное взаимодействие). Именно такая

89

форма взаимодействия между магнитными моментами возникает в приближении сильной связи (малый интеграл перескока *t*, или кинетическая энергия носителей заряда, по сравнению с энергией кулоновского отталкивания *U*, или потенциальной энергией) в рассмотренной выше модели Хаббарда при ее трансформации в *t-J* модель в указанном приближении. При этом обменный интеграл *J* для ближайших соседних ионов меди имеет антиферромагнитный знак.

Рассмотрим наиболее общий тензорный вид взаимодействия между двумя векторными спинами *S*<sub>1</sub> и *S*<sub>2</sub>:

$$H = \boldsymbol{S}_1 \hat{I} \boldsymbol{S}_2$$

где (3x3) матрица  $\hat{I}$  может быть разбита в общем виде на симметричную и антисимметричную части:

$$I = I_S + I_A$$

$$\hat{I}_S = \begin{pmatrix} J_x & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & J_y & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & J_z \end{pmatrix} \qquad \qquad \hat{I}_A = \begin{pmatrix} 0 & D_z & -D_y \\ -D_z & 0 & D_x \\ D_y & -D_x & 0 \end{pmatrix}$$

Легко убедиться, что антисимметричная часть полной энергии может быть также представлена в виде:

$$H_A = \boldsymbol{S}_1 \cdot \hat{I}_A \cdot \boldsymbol{S}_2 = H_{DM} = \boldsymbol{D} \cdot [\boldsymbol{S}_1 \times \boldsymbol{S}_2]$$

Такая форма записи через векторное произведение спинов есть хорошо известное взаимодействие Дзялошинского-Мория (Dzialoshinskiy-Moriya) с вектором  $D = (D_x, D_y, D_z)$ . Возможность такого взаимодействия диктуется симметрией окружения спинов: если кристаллическая решетка имеет центр инверсии в точке посередине между двумя взаимодействующими спинами, то **D**=0, в противном случае такой вид взаимодействия возможен [330]. Это взаимодействие, например, возникает в ромбической фазе La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, где переход из высокотемпературной тетрагональной фазы сопровождается поворотом и другими искажениями кислородных октаэдров, что создает условия для  $D \neq 0$ . Это обстоятельство считается ответственным за появление небольшой компоненты магнитного момента, перпендикулярной плоскостям CuO<sub>2</sub>, или наклону моментов – кантингу (canting). В то же время взаимодействие Дзялошинского-Мория в тетрагональных кристаллических решетках  $Nd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$  со структурой

T' (Рисунок 2) не разрешено по симметрии между любыми парами магнитных моментов меди.

Простейшая форма симметричного тензора только со всеми равными диагональными элементами приводит к «классическому» Гейзенберговскому взаимодействию:

$$\hat{I}_{H} = \begin{pmatrix} J & 0 & 0 \\ 0 & J & 0 \\ 0 & 0 & J \end{pmatrix} \qquad \qquad H_{H} = J(\mathbf{S}_{I} \cdot \mathbf{S}_{2})$$

Неравенство диагональных членов приводит к анизотропии – преимущественному направлению спинов в том или ином направлении в основном состоянии магнитной системы, например, при  $J' \neq J$ :

$$\hat{I}_{Sanis} = \begin{pmatrix} J & 0 & 0 \\ 0 & J & 0 \\ 0 & 0 & J' \end{pmatrix}$$

имеем анизотропию типа «легкая ось» или «легкая плоскость» с зависимости от соотношения величин J и J'. В купратных материалах эта анизотропия очень мала и составляет величину  $|\Delta J/J| = |(J'-J)/J| \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ . Конечно, можно определить такое взаимодействие со всеми тремя неравными друг другу диагональными компонентами.

Наличие неравных нулю *недиагональных* элементов в симметричной части общего тензора взаимодействий фактически означает учет дипольного взаимодействия между двумя магнитными моментами  $m_1$  и  $m_2$ , которое в общем виде записывается как

$$H_{dip} = C \left[ (\boldsymbol{m}_1 \cdot \boldsymbol{m}_2) - 3(\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{m}_1)(\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{m}_2) \right]$$

где n – единичный вектор в направлении от одного момента к другому, а константа C для дипольного взаимодействия зависит от расстояния R между спинами как  $C = 1/R^3$ . В реальных магнитных системах такое взаимодействие называют «псевдо-дипольным», поскольку обычно ограничиваются суммированием по ближайшим соседям (тогда как собственно дипольное взаимодействие – дальнодействующее, и его учет во всем объеме кристалла представляет собой более сложную задачу). Тогда значение константы C

может быть параметром, определяемым из эксперимента, при этом важно, что сохраняется форма зависимости от скалярного произведения магнитных моментов и их проекций на радиус-вектор между ними. Псевдо-дипольное взаимодействие было впервые введено Дж. ван Флеком (J.H. van Vleck).

Простой подстановкой модно убедиться, что два представления энергии взаимодействия в виде  $H = S_1 \hat{I}_S S_2$  и  $H = H_{dip}$  станут эквивалентны при выборе

$$\begin{cases} J_x = C(1 - 3n_x^2) \\ J_y = C(1 - 3n_y^2) \\ J_z = C(1 - 3n_z^2) \end{cases} \begin{cases} \alpha_{xy} = -3C(n_x n_y) \\ \alpha_{xz} = -3C(n_x n_z) \\ \alpha_{yz} = -3C(n_y n_z) \end{cases}$$

Разумеется, к этой форме с псевдо-дипольным взаимодействием, которая уже содержит диагональные элементы, всегда можно добавить изотропный или анизотропный диагональный гамильтониан Гейзенберговского типа.

Как уже отмечалось выше, основным магнитным взаимодействием в купратах является антиферромагнитное (AFM) взаимодействие J в плоскости между соседними ионами меди со спинами  $S_{Cu}$ =1/2 на каждом. Это взаимодействие в зависимости от соединения находится в пределах 110-150 мэВ [294]. Мы в наших работах специально определяли этот обменный интеграл для различных соединений, о чем пойдет речь в Главе 4. Взаимодействия между слоями в однослойных структурах на несколько порядков меньше, но оно тем не менее присутствует, задавая определенную ориентацию моментов меди по отношению друг к другу в разных слоях. Взаимодействие внутри сдвоенных слоев YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> также имеет место, его величина уже составляет порядка 0.1*J*. Именно оно определяет энергетической расщепление четных и нечетных магнитных возбуждений. Все другие взаимодействия и вводимые анизотропии очень невелики по сравнению с основным взаимодействием между ближайшими соседями и приводят к появлению соответственно малых энергетических щелей в спектрах спиновых волн.

Если это взаимодействие Гейзенберговского типа (W.Heisenberg) с энергией (гамильтонианом *H*)

$$H = -J \sum_{i,j} S_i S_j$$

зависящей только от взаимной ориентации векторов спинов  $S_i$  и  $S_j$  на соседних парах

ионов "i" и "j", то, независимо от силы этих взаимодействий, они не смогут определить ориентацию этих векторов в основном состоянии по отношению к кристаллической решетке (ситуация может усложниться при учете более удаленных пар ионов с некоторой, другой, силой взаимодействия). Для задания нужной, т.е. экспериментально наблюдаемой ориентации магнитных моментов вводят различные анизотропии (разное взаимодействие для разных спиновых компонент) или же другие типы взаимодействия, совместимые с симметрией кристаллической решетки соединения, например, взаимодействие Дзялошинского-Мория или псевдо-дипольное взаимодействие, как показано выше. Иногда требуется ввести более сложные анизотропные взаимодействия, которые задаются более высокими степенями разложения полной энергии по спиновым переменным, например биквадратными по спинам члены, как в случае La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [326,327] или другими. При этом в случае купратов дополнительным ограничением на вид допустимого взаимодействия является отсутствие для спина S<sub>Cu</sub>=1/2 одно-ионной анизотропии, которая возможна для более высоких значений спина, что возможно для ионов железа.

Точно также, как и для одной плоскости, зануляется, например, Гейзенберговское взаимодействие четверки AFM-ориентированных моментов в базисной плоскости с моментом в центре тетрагональной объемно-центрированной ячейки кристаллической решетки Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (структура T', Рисунок 2). Поэтому, для описания наблюдаемых магнитных структур и спектров возбуждений этих соединений необходимо выйти за рамки Гейзенберговского приближения. В этой связи в Главе 3 приводятся наши представления о роли псевдо-дипольных взаимодействий в стабилизации магнитных структур типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> или La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> в этих соединениях и формировании низкоэнергетических особенностей их спектров магнитных возбуждений.

**1.2.10.** Основной подход к описанию наблюдаемых спектров магнитных возбуждений и *магнитного резонанса* в настоящей связан работе с описанием *магнитной восприимчивости сверхпроводника*, основанным на представлениях об электронном спектре сверхпроводника со спаренными электронами в синглетном состоянии, как это развито в модели БКШ. Стартовым приближением является невзаимодействующий металл при нулевой температуре с некоторой поверхностью

93

Ферми, отделяющей занятые и свободные электронные состояния, не разделенные никакой энергетической щелью. Магнитная восприимчивость  $\chi_0$  такой системы в первом приближении теории возмущений описывается функцией Линдхарда (J.Lindhard 1954, например, [65]), представляющей собой суммирование по виртуальным переходам из занятых состояний ( $\mathbf{k}$ , $\sigma$ ) в незанятые ( $\mathbf{k}$ + $\mathbf{q}$ , $\sigma$ '), требующим передачи энергии  $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}$ :

$$\chi_0(\boldsymbol{q},\omega) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\boldsymbol{k} \frac{f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - f_{\boldsymbol{k}}}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\sigma'} - \varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma} - \omega - i\delta}$$

где  $f_k = f(\varepsilon_k)$  - функция заполнения Ферми.

Построенная таким образом восприимчивость, например, может иметь локальный максимум на волновом векторе, отвечающем нестингу некоторых участков поверхности Ферми, который таким образом определит волновой вектор магнитного упорядочения по типу спиновой волны (SDW), что и наблюдается, например в материнских фазах сверхпроводников на основе железа [19,296]. При переходе в сверхпроводящее состояние на поверхности Ферми открывается щель  $\Delta_k$ , которая ренормализует восприимчивость [394,395,396]:

$$\chi_{0}^{gap}(\boldsymbol{q},\omega) = -\frac{1}{(2\pi)^{3}} \int d^{3}\boldsymbol{k} \sum_{\alpha\beta=\pm} (A_{\boldsymbol{k}}^{\alpha}A_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{\beta} + C_{\boldsymbol{k}}^{\alpha}C_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{\beta}) \frac{f(E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{\alpha}) - f(E_{\boldsymbol{k}}^{\beta})}{E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{\alpha} - E_{\boldsymbol{k}}^{\beta} - \omega - i\delta}$$

где  $E_k^{\pm} = \pm \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}$  – энергия квазичастиц, а пре-факторы A и C определяются в процессе диагонализации и перехода к квазичастичным состояниям:

$$A_k^{\pm} = \frac{1}{2} \pm \frac{\varepsilon_k}{E_k^+ - E_k^-} \qquad \qquad C_k^{\pm} = \pm \frac{\Delta_k}{E_k^+ - E_k^-}$$

Комбинированный множитель под знаком суммы становится так называемым фактором когерентности [395]:

$$A_{k}^{+}A_{k+q}^{-} + C_{k}^{+}C_{k+q}^{-} + A_{k}^{-}A_{k+q}^{+} + C_{k}^{-}C_{k+q}^{+} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{k}\varepsilon_{k+q} + \Delta_{k}\Delta_{k+q}}{\varepsilon_{k}\varepsilon_{k+q}} \right)$$
(6)

При наличии взаимодействия между электронами с фурье-компонентой V(q),

независимо от его природы, парные корреляции можно учесть в приближении случайных фаз (RPA, random phase approximation) [394,395,397], которое подходит для рассматриваемой низкоэнергетической части спектра:

$$\chi_{RPA}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{\chi_0^{gap}(\boldsymbol{q},\omega)}{1 - V(\boldsymbol{q})\chi_0^{gap}(\boldsymbol{q},\omega)}$$

Спектр магнитных возбуждений системы квазичастиц определяется диссипативной (мнимой) частью этой восприимчивости:

$$Im\chi_{RPA}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{Im\chi_0^{gap}(\boldsymbol{q},\omega)}{[1-V(\boldsymbol{q})Re\chi_0^{gap}(\boldsymbol{q},\omega)]^2 + [V(\boldsymbol{q})Im\chi_0^{gap}(\boldsymbol{q},\omega)]^2}$$
(7)

Спектр сверхпроводника без взаимодействия будет определяться характерной энергией разрыва пар, равной  $2\Delta_0$ . Иначе говоря, ниже энергий  $2\Delta_0$  значения  $Im\chi^{gap} = 0$ , и они становятся конечными выше  $2\Delta_0$ , где имеет место электронно-дырочный континуум возбуждений, как схематически показано на Рисунке 40. Действительная часть по теореме Крамерса-Кронига (H.A.Kramers and R. de L.Kronig) будет представлять собой максимум на энергии  $2\Delta_0$ , тогда при энергиях меньших  $2\Delta_0$ , может выполниться условие  $V=1/Re\chi^{gap}$ , что приведет к обращению в ноль всего знаменателя (7) и, соответственно, появлению резкого пика в Іт  $\chi_{RPA}$ . Этот пик и будет представлять собой наблюдаемый резонанс, как это утверждается в многочисленных работах, [395,397,398,399,400,401,402], с например, В обобщенным подходом, сформулированным в [11].

Интенсивность таким образом построенного резонанса будет определяться фактором когерентности (6), который будет исчезающе мал, если сверхпроводящая щель не зависит от волнового вектора (*s*-волновое спаривание, по типу модели БКШ). С другой стороны, при *d*-волновом характере щели она принимает значения противоположного знака в разных квадрантах зоны Бриллюэна, и, в частности, на участках поверхности Ферми, разделенных вектором магнитного упорядочения  $Q_{AF} = (0.5 \ 0.5)$ , как показано на Рисунке 40, так что  $\Delta_{k+Q} = -\Delta_k$ . С учетом того, что на поверхности Ферми  $\varepsilon_k = 0$  и  $E_k = \Delta_k$ , это приводит к усилению когерентного фактора (6) и

конечной интенсивности в спектре возбуждений. Именно такие рассуждения демонстрируют распространенное убеждение, что наблюдение спинового резонанса в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов свидетельствует о *d*-волновом характере спаривания в купратах.



Рисунок 40. а) схема поверхности Ферми купратов с волновыми векторами электронных переходов между состояниями на поверхности Ферми  $Q_{AF}=(0.5,0.5)$ , красный цвет, и с отклонением от него, синий цвет; b) изменение границы электронно-дырочного континуума в направлениях (1,0) и (1,1) при отклонении от  $Q_{AF}$  [400] (тонкая линия и заштрихованная область) и дисперсия резонанса под этой границей (утолщенная линия); c) схематическое представление состояний континуума (вверху) и действительная и мнимая компоненты магнитной восприимчивости в формуле (7).

Из-за того, что модуль функции щели зависит от волнового вектора, край континуума также будет меняться, достигая даже нулевых значений в направлении (h,h). Из-за того, что резонансное возбуждение всегда расположено ниже  $2\Delta_0$ , это будет приводить к дисперсии резонанса, интенсивность которого будет максимальна на векторе антиферромагнитного упорядочения и будет уменьшаться по мере удаления от него. На Рисунке 40 схематически показано поведение края электронно-дырочного континуума и резонансной энергии в разных направлениях обратной решетки по отношению к  $Q_{AF}$ . В наших экспериментах, описанных в Главах 4 и 5, мы наблюдали спектральные распределения магнитной интенсивности, которые достаточно хорошо могли были быть описаны в рамках такого подхода [11].

## 1.3 Методы рассеяния нейтронов в приложении к исследованиям сверхпроводников

Все экспериментальные исследования в настоящей работе проводились хорошо развитым методом рассеяния нейтронов [65], который наиболее полно отвечает поставленной задаче определения спектров элементарных возбуждений [403]. Основная част работ выполнена на «трехосных спектрометрах» нейтронов [404], в которых энергия нейтронов до и после рассеяния на образце определяется за счет Брэгговской дифракции нейтронных пучков на специальных кристаллах – монохроматоре и анализаторе. Нами были произведены усовершенствования техники использованных трехосных спектрометров нейтронов, позволившие повысить светосилу приборов для качественных данных на сравнительно небольших получения доступных монокристаллах новых материалов. Часть работ выполнялась на спектрометрах «по времени пролета» [405], измеряющих время, за которое нейтроны пролетают известное заданное расстояние. Оба типа спектрометров используют разные стороны корпускулярно-волнового дуализма, присущего нейтронному излучению, состоящему из массивных квантовых микрочастиц.

Для создания направленных пучков нейтронного излучения, необходимых для проведения экспериментов по рассеянию нейтронов, используются ядерные реакторы, создающие непрерывный поток нейтронов в реакциях деления тяжелых ядер, обычно U-235, а также импульсные источники нейтронов, работающие, как правило, на принципе "spallation" или «испарения» нейтронов с поверхности ядер тяжелых элементов, возбужденных импульсом высокоэнергетических протонов из специально сконструированных ускорителей. В реакторных источниках, которые были использованы для проведения наших работ, высокоэнергетические нейтроны теряют свою энергию в окружающем топливный элемент замедлителе (в исследовательских реакторах для этого используется обычная или «тяжелая» вода). Часть замедленных нейтронов участвует В поддержании цепной реакции деления, a другая, непрореагировавшая часть, может быть выведена из реактора для проведения экспериментов по рассеянию. Характерный энергетический спектр нейтронов из замедлителя определяется его температурой: для воды она составляет примерно 300 К, что дает максимум распределения «тепловых» нейтронов ~30 мэВ при примерно такой

97

97

же ширине их «максвелловского» спектра. Для количественного «обогащения» спектра в области малых и больших энергий применяют дополнительные устройства, локально изменяющие среднюю энергию проходящих через них нейтронов – «холодные» источники (обычно – жидкий дейтерий, поддерживаемый при температуре кипения ~25 К) и «горячие» источники (как правило, графит, нагреваемый гамма-излучением реактора до ~2500 К).

**1.3.1** Общие сведения о методе рассеяния нейтронов можно найти в многочисленной литературе [59-65]. Из различных возможных типов взаимодействия нейтронов с веществом для нашей работы основными являются фундаментальные процессы их взаимодействия с ядрами составляющих вещество атомов и с магнитными моментами незаполненных электронных оболочек атомов. Первое связано с участием нейтронов в сильных взаимодействиях, а второе – в электромагнитных, возможных изза наличия спина и магнитного момента нейтрона.

Несмотря на значительную энергию сильного взаимодействия нейтрона и ядра (порядка  $10^6 - 10^7$  эВ) по сравнению с кинетической энергией замедленных нейтронов из реактора (порядка  $10^{-1} 10^{-2}$  эВ), среднее значение по объему от сильного взаимодействия оказывается в целом незначительным из-за малого радиуса действия ядерных сил. С учетом того, что этот радиус также значительно меньше длины волны нейтронов, ядерное рассеяние является s-рассеянием и может быть охарактеризовано одной величиной – амплитудой рассеяния *b*, специфической для каждого ядра (элемента и его изотопов). Экспериментально определенные значения амплитуд рассеяния большинства химических элементов и их изотопов составляют по порядку величины ~0.2–1.0 $\cdot 10^{-12}$  см [406].

Взаимодействие нейтронного момента с магнитными моментами электронных оболочек ионов в веществе является по своей природе магнитно-дипольным, то есть также относительно слабым. Его величина характеризуется параметром  $\gamma r_e = 0.54 \cdot 10^{-12}$  см, где  $\gamma = 1.91$  – магнитный момент нейтрона (в единицах ядерного магнетона), а  $r_e = e^2/mc^2 = 0.282 \cdot 10^{-12}$  см – так называемый электромагнитный радиус электрона.

Очевидно, что оба взаимодействия – ядерное и магнитное - по порядку величины примерно одинаковы, при этом интенсивность рассеяния, кроме конкретных деталей

структуры и спектров магнитных и решеточных возбуждений, зависит от объемной индивидуальных рассеивателей веществе, плотности В электронного спина рассеивающих ионов и форм-фактора магнитного рассеяния (который может заметно изменяться из-за близости атомных размеров и длины волны нейтронов и который можно считать единицей для ядерного рассеяния). Вследствие относительной слабости взаимодействий, способных вызывать рассеяние нейтронов, величины «пробега» нейтронов в веществе могут достигать сантиметра (здесь мы не рассматриваем случай сильного поглощения нейтронов), что существенно выше значений для заряженных частиц (электронов, протонов) и сильно взаимодействующего с электрическими зарядами рентгеновского излучения. Поэтому для исследований по методу рассеяния нейтронов имеет смыл увеличивать размеры образцов, по возможности, до нескольких кубических сантиметров для того, чтобы компенсировать относительно слабую яркость даже самых мощных существующих источников нейтронов по сравнению, например, с источниками синхротронного (рентгеновского) излучения.

Идея эксперимента по рассеянию состоит в том, чтобы, измерив тем или иным способом импульс k и энергию E нейтрона до (индекс i) и после (индекс f) рассеяния, определить переданные образцу импульс и энергию:

$$\hbar \boldsymbol{Q} = \hbar (\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f)$$
$$\hbar \omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n} (\boldsymbol{k}_i^2 - \boldsymbol{k}_f^2)$$

О рассеянии с нулевой переданной энергией  $h\omega = 0$  говорят, как об упругом рассеянии, тогда как рассеяние с ненулевой переданной энергией называется неупругим.

Вероятность рассеяния задается так называемым «сечением рассеяния», которое зависит от рассеивающей способности образца и определяет интенсивность рассеяния, или число нейтронов, регистрируемых измерительным прибором в единицу времени после рассеяния в зависимости от плотности потока нейтронов, падающих на образец:

(интенсивность рассеяния, n/сек) = [сечение,  $cm^2$ ] · [плотность потока,  $n/(cm^2 cek)$ ]

В рамках первого Борновского приближения можно получить следующее общее

выражение для дважды дифференциального сечения как ядерного, так и магнитного рассеяния, определяющего интенсивность рассеяния в интервал энергий  $d(h\omega)$  и телесного угла  $d\Omega$ :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \cdot const \cdot S(\boldsymbol{Q}, \omega)$$

где const =  $b^2$  для ядерного и const =  $(\gamma r_e)^2$  для магнитного рассеяния. Основная величина - функция рассеяния S(Q, $\omega$ ) – определяется особенностями структуры и характером взаимодействий в веществе и не связана со свойствами взаимодействия излучения и вещества. Эта функция может быть представлена как Фурьепреобразование парной корреляционной функции от плотности ядер в образце  $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l(t))$ , где  $\mathbf{R}_l(t)$  - текущее положение атома l в момент времени  $t:S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \iint G(\mathbf{r}, t)e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r}-\omega t)} d\mathbf{r} dt$ 

$$G(\mathbf{r},t) = \int \langle \rho(\mathbf{r}',0)\rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r},t) \rangle \, d\mathbf{r}'$$

где статистическое усреднение (...) производится по всем состояниям образцарассеивателя при температуре равновесия.

При наличии нескольких изотопов с различными амплитудами рассеяния функция ядерного рассеяния разбивается на когерентную и некогерентную составляющие с амплитудами рассеяния, соответствующим образом усредненными по распределению изотопов:

$$b^{2}S(\boldsymbol{Q},\omega) = \sum_{ll'} (b_{coh}^{2} + \delta_{ll'}b_{inc}^{2})e^{i\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{R}_{l}^{0} - \boldsymbol{R}_{l'}^{0})}S_{ll'}(\boldsymbol{Q},\omega)$$

где корреляционная функция атомных смещений  $u_l(t)$  из положения равновесия  $R_l^0$  $(R_l(t) = R_l^0 + u_l(t))$  для всех пар атомов:

$$S_{ll'}(\boldsymbol{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{u}_l(t)} e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{u}_{l'}(0)} \rangle e^{-i\omega t} dt$$

где амплитуды когерентного и некогерентного рассеяния определяются из усреднения по изотопам индивидуальных амплитуд, зависящих от ориентации спинов I ядер атомов по отношению к спину нейтрона  $s_N$ :

$$b_{l} = b_{l}^{n} + b_{l}^{s}(s_{N}I_{l})$$

$$b_{coh} = \sum_{p} c_{p}b_{p}^{n}$$

$$b_{inc}^{2} = (b_{inc}^{isotope})^{2} + (b_{inc}^{spin})^{2}$$

$$(b_{inc}^{isotope})^{2} = \sum_{p} c_{p}(b_{p}^{n})^{2} - b_{coh}^{2}$$

$$(b_{inc}^{spin})^{2} = \sum_{p} c_{p} \frac{(b_{p}^{s})^{2}}{4} I_{p}(I_{p} + 1) - [\sum_{p} c_{p} \frac{b_{p}^{s}}{2} \sqrt{I_{p}(I_{p} + 1)}]^{2}$$

Усреднение по изотопическому составу произведено в предположении хаотического распределения нескольких сортов *p* изотопов с относительными концентрациями *c<sub>p</sub>*, а также для неполяризованного пучка нейтронов, падающих на образец. Некогерентная компонента состоит из изотопической и спиновой составляющих. Когерентная часть сечения рассеяния определяется корреляциями в положениях всех пар составляющих образец атомов, а некогерентная – движением одного и того же атома.

Для определения кривых дисперсии фононов - коллективных колебаний кристаллической решетки, проведенных в наших работах, важна именно когерентная составляюшая сечения рассеяния, тогда как некогерентная составляет часть экспериментального фона. В предположении идеального гармонического кристалла с (i=1,...,S)несколькими атомами В примитивной ячейке. с массами  $M_i$ пространственными позициями в ячейке  $d_i$ , амплитудами рассеяния  $b_i$ , функция когерентного рассеяния с рождением одного фонона с волновым вектором q и частотой  $\omega_s(q)$  для любой (s-й), одной из 3S ветвей (s=1,...,3S) полного фононного спектра может быть записана следующим образом:

$$S_{s}^{coh+1}(\boldsymbol{Q},\omega) = \frac{|\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{\xi}_{s}(\boldsymbol{Q})|^{2}}{\omega_{s}(\boldsymbol{Q})}(n_{\omega}+1)\cdot\delta(\omega-\omega_{s}(\boldsymbol{Q}))$$

102

где температурный фактор заселенности  $n_{\omega} + 1 = 1/(1 - e^{-h\omega/k_BT})$ , а вектор структурной амплитуды

$$\boldsymbol{\xi}_{s}(\boldsymbol{Q}) = \sum_{i} b_{i} \frac{e^{-W_{i}(\boldsymbol{Q})}}{\sqrt{2M_{i}}} e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{d}_{i}} \cdot \boldsymbol{e}_{s}(\boldsymbol{Q}|i)$$

определяется суммой по всем атомам в элементарной ячейки с учетом векторов поляризации  $e_s(Q|i)$  для атомов *i* в ветви *s*, фазового множителя  $e^{iQd_i}$  и обычного теплового фактора Дебая-Валлера (P.Debve, I.Waller)  $e^{-W_i(Q)} = e^{-\langle (Qu_i)^2/2 \rangle}$ , с учетом периодичности векторов поляризации и фононных частот в зависимости от вектора обратной решетки G: Q = G + q. Очевидно, что в общем случае может при выбранном волновом векторе q могут наблюдаться все 3S ветвей в виде пиков в зависимости от переданной энергии *h* $\omega$ . Их относительная интенсивность изменяется в соответствии с пре-фактором перед б-функцией. Этот фактор в целом увеличивается при увеличении переданного импульса, однако он, вообще говоря, существенно зависит от выбранной для измерений зоны Бриллюэна с центром на том или ином векторе обратной решетки *G*, что играет значительную роль для идентификации принадлежности наблюдаемых максимумов интенсивности рассеяния той или иной ветви спектра. Эти выражения использовались в наших работах по измерению кривых дисперсии фононов в сверхпроводниках на основе меди для планирования измерений с учетом модельных расчетов векторов поляризации и фононных частот, а также для анализа степени ангармоничности измеренных спектров.

Структура функции рассеяния для магнитного рассеяния определяется векторным характером спиновых переменных для нейтрона и магнитно-активных ионов в образце. Энергия взаимодействия магнитного момента нейтрона  $\mu_n = -\gamma \mu_N \sigma$  ( $\sigma$  - оператор Паули,  $\mu_N = e\hbar/2m_n - я$ дерный магнетон), находящегося в точке r, с магнитным полем  $H_e(r)$ , генерируемым электронными спиновыми моментами в магнитном ионе  $\mu_e = -2\mu_B s_e$  ( $s_e$  - спин одного из электронов,  $\mu_B = e\hbar/2m_e -$ магнетон Бора) записывается следующим образом [61]:

$$H_{ne} = -\boldsymbol{\mu}_n \boldsymbol{H}_e = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_0}{4\pi} [\nabla \times \left(\boldsymbol{\mu}_e \times \nabla \frac{1}{|\boldsymbol{r}|}\right)]$$

103

Двойное векторное произведение в итоговом выражении для функции рассеяния отбирает компоненту общего спина, перпендикулярную переданному импульсу Q (суммирование по всем неспаренным электронам v одного иона, индекс, нумерующий ионы, опущен):

$$S = \sum_{\nu} s_e^{\nu}$$

$$S_{\perp} = \frac{Q \times (S \times Q)}{|Q|^2} = S - \frac{(SQ)Q}{|Q|^2}$$

Усреднение по компонентам магнитного момента нейтрона в неполяризованном пучке позволяет найти искомое произведение для полного спина *S* иона на позиции  $R_l^0$  кристалла и, соответственно, функцию рассеяния ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ):

$$\boldsymbol{S}_{\perp}^{+} \cdot \boldsymbol{S}_{\perp} = \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{Q^{2}}) S_{\alpha}^{*} S_{\beta}$$

$$S(\boldsymbol{Q},\omega) = \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{Q^2}) S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega)$$

$$S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) = \sum_{ll'} F_l(\boldsymbol{Q}) F_{l'}(\boldsymbol{Q}) e^{i\boldsymbol{Q}\left(\boldsymbol{R}_l^0 - \boldsymbol{R}_{l'}^0\right)} S_{ll'}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega)$$

$$S_{ll'}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{u}_l(t)} e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{u}_{l'}(0)} \rangle \langle S_l^{\alpha}(t) S_{l'}^{\beta}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

В предпоследнем выражении введен магнитный форм-фактор  $F_l(Q)$ (нормализованный условием  $F_l(0)=1$ ), который является Фурье-компонентой нескомпенсированной (магнитной) плотности электронного распределения на ионе в позиции  $\mathbf{R}_l^0$  кристалла, а в последнем выражении учтено, что движения ионов происходят независимо от направления спинов, что является достаточно хорошим предположением. Отметим, что интенсивность магнитного рассеяния уменьшается при увеличении переданного импульса в соответствии с поведением магнитного формфактора.

В общем случае функция рассеяния в последнем выражении содержит 4 различных вклада, т.к. каждый из корреляторов – по смещениям ионов и по спиновым компонентам – содержит как упругую, так и неупругую компоненты. Упруго-упругая часть (статическая решетка и нефлуктуирующие спины) представляет собой упругое магнитное рассеяние, другая часть со статической решеткой и флуктуирующими спинами отвечает неупругому магнитному рассеянию. Именно эти две части изучаются в настоящей работе. Отметим, что в этом приближении статической решетки коррелятор смещений в вышеприведенных формулах заменяется на температурный фактор Дебая-Валлера:  $\langle e^{iQu_l(t)}e^{-iQu_l'(0)}\rangle = e^{-w_l(Q)-w_{l'}(Q)}$ . Оставшиеся две части соответствуют магнитной интенсивностью на фононных ветвях, и, наконец, неупруго-неупругая часть рассеяния, которая, в частности, не имеет пиковой структуры. Последние две части представляли собой одну из составляющих экспериментального фона и не оказывали существенного влияния на обсуждаемые результаты.

Для упругого магнитного рассеяния спиновый коррелятор превращается в  $\langle S_l^{\alpha}(t)S_{l'}^{\beta}(0)\rangle = \langle S_l^{\alpha}(t)\rangle\langle S_{l'}^{\beta}(0)\rangle = \langle S_l^{\alpha}\rangle\langle S_{l'}^{\beta}\rangle$ , что позволяет получить следующее выражение:

$$S(\boldsymbol{Q}) = \int S(\boldsymbol{Q}, \omega) d\omega = |\boldsymbol{\mathcal{F}}(\boldsymbol{Q})|^2$$

где векторная амплитуда упругого магнитного рассеяния

$$\boldsymbol{\mathcal{F}}(\boldsymbol{Q}) = \sum_{l} F_{l}(\boldsymbol{Q}) e^{-W_{l}(\boldsymbol{Q})} e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R}_{l}^{0}} \boldsymbol{S}_{\perp}^{l}$$

а классический вектор  $S_{\perp}^{l} = S_{l} - (eS_{l})e$  составлен из компонент  $\langle S_{l}^{\alpha} \rangle$  спинового оператора  $S_{l}$  для полного спина иона *l*, усредненных при заданной температуре [62] (здесь для удобства введен единичный вектор в направлении переданного импульса

 $e = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$ ). В упорядоченных кристаллах суммирование по индексу *l* разбивается, как обычно, на сумму по элементарным ячейкам, дающую систему Брэгговских пиков, умноженную на сумму внутри одной ячейки, или «упругий» структурный фактор, задающий интенсивность рассеяния. Заметим, что упругая компонента всего спектра определяется квадратом среднего значения упорядоченного момента (*S<sup>a</sup>*)<sup>2</sup> вдоль оси квантования *a*, то есть упругое магнитное рассеяние уменьшается при повышении температуры при приближении к точке магнитного упорядочения.

Конкретные выражения для различных магнитных структур зависят от волнового вектора магнитной структуры, который определяет, каким образом связаны спины  $S_{ni}$  в ячейке n со спинами в нулевой ячейке  $S_{0i}$ , которая может содержать несколько ионов, нумеруемых индексом i (l = ni) [62].

Точно также функция неупругого рассеяния явным образом будет зависеть как от типа магнитной структуры (ферро- или антиферромагнитная, коллинеарная или нет), так и от модели взаимодействий, связывающих отдельные спины. Заметим здесь только, что, например, для коллинеарных структур, в которых спины параллельны одному направлению, задаваемому единичным вектором намагниченности *m*, упругое рассеяние оказывается пропорциональным фактору  $(1-(em)^2)$ , который подавляет упругое рассеяние для переданного импульса, параллельного направлению намагниченности  $Q \parallel m$  (спиновая компонента  $S_{\perp}^l = 0$ ). В то же время для неупругого рассеяния аналогичный ориентационный множитель входит со знаком «плюс»:  $(1+(em)^2)$ , что позволяет наблюдать неупругое рассеяние при любых ориентациях Q по отношению к *m* (если другие факторы это позволяют) [62]. Это связано с тем, что направления спиновых флуктуаций поперечны по отношению к самому моменту (в рамках спинволновой теории продольные флуктуации не имеют места).

Проведенное выше рассмотрение сделано для случая чисто спиновых локализованных магнитных моментов на магнитно-активных ионов. Это соответствует большинству случаев с ионами переходных *d*-металлов с «замороженными» орбитальными моментами. В случае редкоземельных металлов, в которых магнитные *f*-оболочки достаточно сильно заэкранированы внешними электронами, учет вклада орбитальных моментов *L* достигается переходом к полному моменту *J* по формуле де Жена (P.-G. de Gennes):  $S \rightarrow (g-1)J$  [62,65], где g – фактор Ланде (A.Landé) с соответствующей модификацией форм-факторов, которые теперь, как и сам фактор

Ланде, будут зависеть от конкретных значений квантовых чисел S, L, и J, характеризующих магнитный ион [65].

Переход к нелокализованным электронам можно осуществить, заметив, что функция магнитного рассеяния может быть записана через корреляции компонент вектора

$$\boldsymbol{\mathcal{S}}(\boldsymbol{Q}) = \sum_{l} F_{l}(\boldsymbol{Q}) e^{-W_{l}(\boldsymbol{Q})} e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R}_{l}^{0}} \boldsymbol{S}_{l}$$

и произвести замену на Фурье-компоненту спиновой плотности S(r):

$$S(Q) \rightarrow \int S(r) e^{iQr} dr = S_Q$$

тогда функция рассеяния будет выражена через эти компоненты следующим образом:

$$S(\boldsymbol{Q},\omega) = \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{Q^2}) S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{Q^2}) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_{\boldsymbol{Q}}^{\alpha}(t) S_{-\boldsymbol{Q}}^{\beta}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

Вычисление коррелятора для металла на основе запаздывающих функций Грина [62] приводит к выражениям, близким к тем, которые приведены выше в Главе 1.2.10 для резонансной интенсивности в сверхпроводниках.

Для анализа спектров магнитного рассеяния и сопоставления с данными других методов полезными являются ряд соотношений, которым должна следовать измеренная функция рассеяния. Интегральная интенсивность упругого и неупругого магнитного рассеяния зависит от полного спина S магнитного иона (для спинового магнитного момента) при любых изменениях внешних условий (температуры, магнитного поля и других):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{BZ} d^3 \boldsymbol{Q} \, S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \frac{S(S+1)}{3} \delta_{\alpha\beta}$$

где  $V_0$  – объем элементарной ячейки кристалла, связанный с нормировочным интегралом по зоне Бриллюэна (L.Brillouin, Brillouin zone, BZ) соотношением:  $V_0 \cdot \int_{BZ} d^3 \mathbf{Q} = (2\pi)^3$ . Флуктуационно-диссипационная теорема позволяет связать функцию рассеяния и мнимую часть обобщенной восприимчивости системы  $\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) = \chi'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) + i\chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega)$ :

$$S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) = \frac{\chi_{\alpha\beta}^{\prime\prime}(\boldsymbol{Q},\omega)}{1 - e^{-\hbar\omega/k_BT}}$$

Такое представление верно как для ядерного, так и для магнитного рассеяния. С учетом нечетности функции  $\chi''_{\alpha\beta}(Q,\omega) = -\chi''_{\alpha\beta}(Q,-\omega)$  (направления Q и -Q считаются эквивалентными) это приводит к соотношению детального равновесия  $S^{\alpha\beta}(Q,-\omega) = e^{-\hbar\omega/k_BT} \cdot S^{\alpha\beta}(Q,\omega)$ , которое позволяет измерять, например, спектральный отклик только на положительной полуоси переданной энергии. Знание мнимой части восприимчивости позволяет восстановить действительную часть по соотношениям Крамерса-Кронига (H.A.Kramers, R. de L.Kronig).

Собственно для анализа свойств и взаимодействий, действующих в твердом теле, именно обобщенная восприимчивость представляет наибольший интерес. Для целей настоящей работы нас будут интересовать и другие свойства восприимчивости, такие, как энергетическая зависимость на антиферромагнитном векторе  $\chi''_{\alpha\beta}(Q_{AF},\omega)$  и ее интеграл по энергии, а также проинтегрированная по квадратной (двумерной, 2D) зоне Бриллюэна в плоскости так называемая локальная восприимчивость  $\chi''_{2D}(\omega) = \int_{BZ} \chi''(Q,\omega) d^2 Q_{2D} / \int_{BZ} d^2 Q_{2D}$  и полный интеграл  $\chi''_0 = \int \chi''_{2D}(\omega) d\omega$ .

В реальных образцах присутствуют, разумеется, оба типа рассеяния – магнитное и ядерное, которые налагаются друг на друга, и возникает необходимость отделения одного от другого. Для этого используется, во-первых, разная импульсная зависимость интенсивности каждого из типов рассеяния от переданного импульса Q и ее изменение для физически эквивалентных волновых векторов возбуждений в разных зонах Бриллюэна. Измерения импульсной зависимости интенсивности могут помочь идентифицировать вклады различных поляризаций спиновых флуктуаций. Во-вторых, важным фактором является температурная зависимость, в частности, то обстоятельство, что магнитное рассеяние сильно изменяется при магнитном или сверхпроводящем фазовом переходе. В этой связи для выделения магнитного сигнала на фоне ядерного рассеяния очень часто приходится определять разность спектров рассеяния, измеренных при двух разных температурах. При этом считается, что температурная зависимость

ядерного рассеяния слабо или же контролируемым образом зависит от температуры. Третьим дополнительным способом может быть отслеживание зависимости интенсивности рассеяния от магнитного поля, хотя эффект магнитного поля часто приводит к изменениям спиновой конфигурации, что может быть объектом специального изучения.

Существенно более надежные и однозначные сведения о вкладе разных типов рассеяния и выделении магнитной составляющей можно получить с помощью чувствительного метода рассеяния поляризованных нейтронов [407]. Этот метод в применении к антиферромагнетикам предполагает создание и анализ поляризации нейтронов до и после рассеяния, что сопряжено с существенными потерями интенсивности – от 10 до 100 раз в зависимости от способа поляризации пучков нейтронов, по сравнению с неполяризованными конфигурациями. Поэтому такие эксперименты сложны, требуют более длительного времени и применяются в случае, когда другие способы оказываются неоднозначны или бессильны. В наших работах этот метод использовался в нескольких случаях для безусловного выделения магнитной интенсивности.

Основа метода заключается в чувствительности рассеяния нейтронов по отношению к состоянию поляризации нейтрона до и после рассеяния. Обозначив состояния нейтрона в падающем пучке, или состояния оператора Паули  $\sigma$  как  $|+\rangle$  и  $|-\rangle$ , для каждой функции рассеяния, определенной выше, получим вместо одной усредненной 4 разных компоненты, отвечающих возможным переходам между двумя начальными и двумя конечными состояниями спина нейтрона. Два из них сохраняют ориентацию спина и называются процессами без переворота (non-spin-flip, NSF), а два других – с переворотом (spin-flip, SF). Полная амплитуда рассеяния, учитывающая ядерное и магнитное рассеяние может быть записана как сумма

$$V = b^n + pS_{\perp} \cdot \boldsymbol{\sigma} + b^s \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

где для простоты предполагаем наличие одного типа магнитных ионов с одним изотопом, и все четыре разных вклада имеют вид (ось *z* выбрана в направлении квантования нейтронной поляризации, которая может задаваться ведущим магнитным полем, а «магнитная амплитуда»  $p = p(Q) = \gamma r_e F(Q)$ ):
$$\langle +|V|+\rangle = b^{n} + pS_{\perp z} + b^{s}I_{z}$$

$$\langle -|V|-\rangle = b^{n} - pS_{\perp z} - b^{s}I_{z}$$

$$\langle +|V|-\rangle = p(S_{\perp x} + iS_{\perp y}) + b^{s}(I_{x} + iI_{y})$$

$$\langle -|V|+\rangle = p(S_{\perp x} - iS_{\perp y}) + b^{s}(I_{x} - iI_{y})$$

Практически во всех реальных случаях спины ядер I не имеют предпочтительной ориентации, то есть их вклад, или спиновая некогерентность рассеяния, похож на усредненный по ориентациям парамагнитный, при этом 2/3 от усредненного вклада в функцию рассеяния ( $b^s$ )<sup>2</sup>.I(I+1) появляются в канале SF, а 1/3 – в канале NSF.

Очевидно, что когерентное ядерное рассеяние не действует на спин нейтрона и оно попадает в канал NSF, также как и изотопическая некогерентность, магнитное же рассеяние может присутствовать в разных каналах. Дальнейшая дифференциация магнитного рассеяния предполагает изменение нейтронной поляризации по отношению к переданному импульсу Q и связанному с ним вектору  $S_{\perp}$ . Действительно, при ориентации поляризации нейтронов вдоль Q имеем  $S_{\perp z} = 0$ , и все магнитное рассеяние попадает в канал SF, тогда как при ориентации поляризации вдоль вектора  $S_{\perp}$  все магнитное рассеяние (вместе с ядерным когерентным и изотопическим некогерентным) будет NSF. Поведение нейтронной поляризации при наличии спонтанной намагниченности в образце можно представить таким образом, что спин нейтрона прецессирует, поворачиваясь на 180 градусов вокруг компоненты намагниченности, перпендикулярной спину нейтрона (вектора поляризации пучка) - происходит "spinflip". Если такой компоненты нет, то и поворота нет – рассеяние "non-spin-flip".

В поляризационном эксперименте измеряют интенсивность рассеяния в заданной точке фазового пространства ( $Q, \omega$ ) с тремя ориентациями поляризации нейтронного пучка на образце – вдоль Q, (ось x) перпендикулярно Q в плоскости рассеяния (ось y) и перпендикулярно Q в плоскости рассеяния (ось z), в каналах SF и NSF:

$$I_x^{SF} = M_y + M_z + BG_{SF} \qquad I_x^{NSF} = N + BG_{NSF}$$
$$I_y^{SF} = M_z + BG_{SF} \qquad I_y^{NSF} = N + M_y + BG_{NSF}$$
$$I_z^{SF} = M_y + BG_{SF} \qquad I_z^{NSF} = N + M_z + BG_{NSF}$$

109

где приняты обозначения для искомых магнитных компонент рассеяния  $M_y$  и  $M_z$ , немагнитного ядерного когерентного и изотопически-некогерентного рассеяния N и экспериментального фона *BG* (background), включающего собственный фон установки и разные вклады от спиновой некогерентности в обоих каналах. Очевидно, что измеряя только pacceяние SF или только NSF, можно уже получить обе магнитные компоненты:

$$M_y = I_x^{SF} - I_y^{SF} = I_y^{NSF} - I_x^{NSF}$$
$$M_z = I_x^{SF} - I_z^{SF} = I_z^{NSF} - I_x^{NSF}$$

однако более надежно использовать оба канала, чтобы избежать влияния возможных неконтролируемых источников фона, что может иметь место в условиях низкой полезной интенсивности. В эксперименте при одном значении Q можно определить только две компоненты искомой интенсивности  $M_y$  и  $M_z$ , а чтобы найти третью компоненту  $M_x$  следует провести измерения при другом, эквивалентном волновом векторе (в другой зоне Бриллюэна), следя за соотношением угловых параметров и формфакторов. Особого рассмотрения требуют более сложные случаи киральных магнитных структур [408], для которых приведенные выше соотношения для SF и NSF интенсивностей могут быть не верны.

В реальном эксперименте создаваемая поляризация нейтронных пучков не может быть идеальной, содержащей только одно состояние  $|+\rangle$  или  $|-\rangle$ . Качество поляризационного эксперимента задается так называемым «отношением переворота спина» (flipping ratio), определяемым как отношение числа N<sup>+</sup> состояний  $|+\rangle$  к числу N<sup>-</sup> состояний  $|-\rangle$ : R = N<sup>+</sup>/N<sup>-</sup>. Степень поляризации пучка P тогда определяется как P=(N<sup>+</sup>-N<sup>-</sup>)/(N<sup>+</sup>+N<sup>-</sup>)=(R-1)/(R+1). В неполяризованном пучке P=0 и R=1, а 100% поляризация P=1 достигается с неограниченно большими R. С учетом конечных значений R, допускающих проникновение SF рассеяния в NSF канал и наоборот, соотношение между измеряемыми интенсивностями и искомыми магнитными компонентами можно записать следующим образом [132] с явным учетом спиновой некогерентности (nuclear spin incoherence, NSI) и предполагая, что приборный фон (BG) не зависит от поляризационной конфигурации:

110

$$\begin{pmatrix} I_x^{SF} \\ I_y^{SF} \\ I_z^{SF} \\ I_x^{SFF} \\ I_x^{NSF} \\ I_z^{NSF} \\ I_z^{NSF} \end{pmatrix} = \frac{1}{R+1} \begin{pmatrix} R & R & 1 & 2R/3 + 1/3 & R+1 \\ 1 & R & 1 & 2R/3 + 1/3 & R+1 \\ R & 1 & 1 & 2R/3 + 1/3 & R+1 \\ 1 & 1 & R & R/3 + 2/3 & R+1 \\ 1 & R & R & R/3 + 2/3 & R+1 \\ 1 & R & R & R/3 + 2/3 & R+1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_y \\ M_z \\ N_z \\ N_z$$

На практике величины R измеряются как отношение интенсивности чисто ядерного Брэгговского рассеяния (что возможно в антиферромагнетиках) в NSF и SF конфигурациях, они могут достигать значений 30-100 в экспериментах по упругому рассеянию на небольших образцах, тогда как для экспериментов по неупругому рассеянию приемлемым считается интервал значений 10-20. При неограниченном увеличении R эта формула дает тот же результат, что и приведенные выше 6 соотношений для идеальной 100%-ной поляризации нейтронных пучков.

В заключение этого раздела заметим, что описанная техника измерений, получившая название «линейной поляриметрии», используется сравнительно давно [409]. По сути она соответствует измерению изменения степени поляризации нейтронного пучка после рассеяния, иначе говоря, изменению длины вектора нейтронной поляризации. Эта техника в применении к антиферромагнетикам требует наличия сравнительно слабого (10-30 эрстед) ведущего магнитного поля, в которое должен быть помещен образец. Изменение направления поляризации достигается за счет изменения направления этого ведущего поля в условиях адиабатического поворота спина нейтрона (вектора поляризации пучка) на пути от поляризирующего устройства через образец к анализирующему поляризацию устройству. Это обстоятельство создает определенные неудобства, например, при исследовании сверхпроводников В сверхпроводящем состоянии. Действительно, при охлаждении сверхпроводника в ведущем поле образуется система флюксоидов, параллельная полю и, соответственно, нейтронной поляризации, которая за счет пиннинга остается практически неизменной при изменении направления внешнего поля при переходе к другому направлению поляризации. При этом магнитное поле в флюксоидах уже не будет совпадать по направлению со спинами нейтронов и вариация поля между флюксоидами будет деполяризовать нейтронный пучок. Это можно обойти, нагревая образец выше температуры сверхпроводящего перехода и вновь охлаждая его после изменения направления поляризации пучка. С другой стороны, этот же эффект можно использовать

для измерения температуры перехода во всем объеме образца, как будет показано ниже на конкретных примерах.

Позднее была развита иная техника эксперимента с поляризованными нейтронами, получившая название «сферической поляриметрии» (spherical neutron polarimetry, SNP) [410], в которой имеется возможность измерять не только длину, но и поворот вектора поляризации пучка. Математически это выражается так, что определяются все элементы 3х3 матрицы, связывающей поляризацию нейтрона до и после рассеяния, тогда как при методе «линейной поляризации» могут быть измерены только ее диагональные компоненты. В новой технике образец помещается в пространство с созданным «нулевым» магнитным полем (реально требуются поля порядка милли-эрстед и ниже, в которых прецессия магнитных моментов нейтронов на пробегаемых расстояниях незначительна). В таких условиях, в частности, удобно изучать сверхпроводящие материалы, и она неприменима для ферромагнетиков. В наших работах применялись обе техники, однако нашей целью были именно диагональные элементы матрицы взаимодействий, поэтому основная часть результатов была получена методом «линейной» поляриметрии.

**1.3.2.** *Трехосный спектрометр и способы повышения эффективности измерений* на малых образцах.

Как уже отмечалось выше, практически все значимые измерения в наших работах были выполнены с использованием так называемых трехосных нейтронных спектрометрах (three-axis spectrometers, TAS). Три оси представляют собой: 1.) ось монохроматора, 2.) ось образца, 3.) ось анализатора. Принципиальная схема такого спектрометра показана на Рисунке 41. Основные принципы и особенности проведения эксперимента в этой методике описаны, например, в книге [404].

Типичные расстояния для спектрометра, расположенного вблизи реактора, составляют 5-8 метров от источника нейтронов вблизи активной зоны до монохроматора, 1.5-2.5 метра от монохроматора до образца, 1-1.5 метра от образца до анализатора, 0.6-0.8 метра от анализатора до счетчика нейтронов (детектора). Характерный размер источника может быть 100-300 см<sup>2</sup>, размеры пучков в разных сечениях от 10 см<sup>2</sup> до 100-200 см<sup>2</sup>.

112



Рисунок 41. Схема «классической» конфигурации трехосного нейтронного спектрометра: монохроматор в массивной биологической защите, узел образца с возможность настройки ориентации монокристаллов и размещения оборудования, создающего заданные условия на образце, анализатор и детектор нейтронов в свой защите. Справа показаны схемы сканирования фазового пространства образца в методе *Q*-const с изменяемым рассеянным или падающим волновым вектором нейтронов.

Монохроматор отбирает из всего спектра требуемый волновой вектор  $k_i = 2\pi/\lambda$ и связанную с ним энергию  $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m_n$ . Монохроматический пучок рассевается образцом (предпочтительно в монокристаллической форме) в горизонтальной плоскости под заданным углом и из него отбирается, по тому же принципу Брэгговской дифракции кристаллом-анализатором, волновой вектор  $k_f$  и энергия  $E_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m_n$ . По закону сохранения энергии и импульса переданный момент  $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f$  и переданная энергия  $\hbar\omega = E_i - E_f$  нейтронов могут пойти на создание (или поглощение) возбуждения в образце, если оно возможно при этой комбинации Q и ω. В этом случае будет наблюдаться увеличение интенсивности рассеяния при приближении задаваемых спектрометром значений к области существования возбуждения в фазовом пространстве  $(\boldsymbol{Q}, \omega)$ . Измерение состоит в последовательной, пошаговой регистрации интенсивности в детекторе при изменении точки настройки спектрометра на заданную позицию ( $Q, \omega$ ) в течение определенного времени или фиксированного количества отсчетов в счетчикемониторе первичного монохроматического пучка (Monitor-1 на Рисунке 41). Установки такого типа позволяют производить сканирование фазового пространства различными способами, выбирая наиболее удобные траектории за счет изменения всех или части доступных угловых поворотов различных осей. Примеру сканирования по известной конфигурации Q-const с фиксированным  $\mathbf{k}_i$  (прямая геометрия) или  $\mathbf{k}_f$  (обратная геометрия) приведены на Рисунке 41. Существенным преимуществом трехосных спектрометров перед другими приборами состоит в возможности удобного и быстрого изменения условий или смены экспериментальной конфигурации для измерения интенсивности рассеяния нейтронов в выбранной области обратного (фазового) пространства (Q, $\omega$ ) исследуемого образца.

Кроме классической схемы трехосного спектрометра с одним детектором применяются и другие, так называемые множественные (multiplexed) варианты вторичного спектрометра, или спектрометрического тракта после образца, с увеличенным количеством анализаторов и детекторов [411]. Среди разных вариантов наибольшую практическую ценность показал так называемый спектрометр типа «плоского конуса» (FlatCone, [412]) с 31 анализатором и возможностью регистрировать интенсивность рассеяния одновременно в широком интервале углов рассеяния при фиксированной переданной энергии или так называемый 33-осный спектрометр, Рисунок 42.



Рисунок 42. Фотографии: слева: трехосный спектрометр IN14 на холодном источнике реактора Института Лауэ-Ланжевена (ИЛЛ) в г. Гренобле с установленным сверхпроводящим магнитом; справа – много-анализаторный детектор FlatCone, в конфигурации с наклоном и соответственно наклоненным криостатом, на трехосном спектрометре IN8 (тепловой источник реактора ИЛЛ). Справа внизу – схема много-анализаторного вторичного спектрометра FlatCone с 31 анализатором (красный цвет) и 31 детектором (желтый цвет), «заметающим» интервал углов рассеяния в 75°.

При специально сделанном доступным наклоне всего устройства имеется возможность зондировать разные плоскости обратного пространства, а не только горизонтальную плоскость рассеяния, как в классическом одно-детекторном варианте.

114

Внешний вид некоторых спектрометров, использованных в настоящей работе, показан на Рисунке 42. Непосредственно в наших работах использовались следующие трехосные нейтронные спектрометры: АТОС на реакторе ИР-8 в Институте атомной энергии им. И.В.Курчатова [413]; 1Т, 2Т, 4F1 и 4F2 на реакторе «Орфей» в Лаборатории Леона Бриллюэна в Центре исследований г.Сакле, Франция [414]; («Orphée», Laboratoire Léon Brilloiuin, Centre d'Etudes de Saclay, France), IN1, IN3, IN8, IN14, IN20, IN22 на высокопоточном реакторе в Институте Лауэ-Ланжевена г.Гренобль, Франция [415] (Institut Laue-Langevin, Grenoble, France). Некоторая часть работ выполнялась на спектрометре PUMA на реакторе FRM-2 в Центре Майера-Лейбница г.Гархинг около Мюнхена, Германия [416] (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, MLZ, Garching bei München, Germany) и на спектрометрах HB-1, HB-3 на высокопоточном изотопном реакторе в Национальной лаборатории центре в Ок-Ридже, США [417] (High-Flux Isotope Reactor HFIR, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA).

В технике трехосного нейтронного спектрометра монохроматизация падающего на образец пучка нейтронов и энергетический анализ рассеянного пучка осуществляется с помощью Брэгговской дифракции нейтронного излучения на монокристаллах, которая определяется основным уравнением дифракции

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

где d - расстояние между отражающими атомными плоскостями в кристалле,  $\theta$  – угол падения и отражения,  $\lambda$  – длина волны отраженного излучения, n – порядок отражения. Изменение энергии достигается за счет изменения угла рассеяния на монохроматоре. Точно также действует анализатор. Нежелательное влияние высших порядков осуществляется за счет их подавления различными фильтрами, такими как ориентированный пиролитический графит или поликристаллический бериллий [404,411].

На кристалл-монохроматор надает пучок нейтронов из источника (замедлитель нейтронов вблизи активной зоны реактора) в «белым» спектром или максвелловским распределением по энергиям *E* термализованных нейтронов, находящихся в тепловом равновесии с замедлителем при температуре *T*:

$$\frac{d\Phi}{dE} = \Phi_0 \frac{E \cdot exp(-E/E_T)}{E_T^2}$$

где  $\Phi_0$  – интегральный поток в замедлителе, равный 1.5 10<sup>15</sup> п/(cm<sup>2</sup>·s) для самого интенсивного источника в мире (реактор Института Лауэ-Ланжевена в г.Гренобле), а  $E_T = k_B T$  – энергия максимума распределения. В так называемом «тепловом» спектре T ~ 300 K ( $E_T \sim 30$  мэВ). Для повышения плотности потока нейтронов на «обедненных» концах этого распределения E<<30 мэВ и E>>30 мэВ применяют так называемые холодные или горячие источники нейтронов или модераторы с измененной температурой, помещаемые в тепловой модератор вблизи активной зоны ректора. Обычно используется жидкий дейтерий (несколько литров, охлаждаемых жидким гелием) при температуре кипения около 25 K, или сопоставимый объем графита, нагреваемый излучением реактора до температуры ~2500 K. Наши эксперименты выполнялись на спектрометрах, установленных на всех таких типах источников нейтронов.

Одно и то же возбуждение с энергией  $h\omega^*$  в образце можно измерить как в конфигурации  $E_i > E_f (h\omega = h\omega^* > 0)$ , так и в конфигурации  $E_i < E_f (h\omega = -h\omega^* < 0)$ . С учетом условия детального баланса для образца с равновесной температурой  $T_S$ , при сохранении угловых расходимостей (углового разрешения) для падающего и рассеянного пучков при замене конфигураций i < -> f, (т.е. при формальной замене детектора на источник и наоборот) можно показать, что отношение интегральных интенсивностей рассеяния для возбуждения в этих двух конфигурациях будет

$$\frac{I^{>}}{I^{<}} = \frac{\exp\left(-E_{i}/E_{T}\right)}{\exp\left(-E_{f}/E_{T}\right)} \cdot \frac{\left[1 - \exp\left(-\hbar\omega^{*}/k_{B}T_{S}\right)\right]^{-1}}{-\left[1 - \exp\left(\hbar\omega^{*}/k_{B}T_{S}\right)\right]^{-1}} = \exp\left[\frac{\hbar\omega^{*}}{k_{B}}\left(\frac{1}{T_{S}} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

что означает большую интенсивность рассеяния с  $E_i > E_f$ ; если температура  $T_S$  образца меньше температуры замедлителя реактора T. Наши измерения практически всегда проводились при низких температурах, поэтому было выгоднее измерять в конфигурации с  $E_i > E_f$ . Кроме того, во всех случаях мы также выбирали вариант сканирования с фиксированной энергией рассеянных нейтронов  $k_f = const$  (Рисунок 41). В пользу этого варианта говорит то обстоятельство, что при сканировании заданного интервала переданной энергии конфигурация спектрометра меньше удаляется от конфигурации настройки, которая проводится в режиме упругого рассеяния. Другим

немаловажным удобством является отсутствие необходимости коррекции интенсивности рассеяния на энергетическое разрешение анализатора и вариацию его отражающей способности как функции энергии. В случае переменного  $k_i$  практически все необходимые коррекции осуществляются мониторным счетчиком интенсивности, устанавливаемым в падающем пучке перед образцом (Monitor-1 на Рисунке 41). Второй мониторный счетчик в рассеянном пучке (Monitor-2 на Рисунке 41) устанавливается для контроля возможной паразитной интенсивности, связанной со случайным сильным упругим рассеянием падающего пучка на образце.

Важной характеристикой спектрометра является его разрешение по энергии и импульсу. Оно определяется конечным объемом области в пространстве волновых векторов вокруг номинальных векторов  $k_i$  и  $k_f$ , выбираемых спектрометром [411,418,419]. Очевидно, что из-за связи энергии и угла рассеяния в Брэгговской дифракции разрешение непосредственным образом связано с угловой расходимостью нейтронных пучков:

$$\frac{\Delta E}{E} = 2\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 2ctg(\theta) \cdot \Delta \theta$$

$$(\Delta\theta)^2 = \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \eta^2 \alpha_1^2 + \eta^2 \alpha_2^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\eta^2}$$

где введены горизонтальные коллимации пучка до ( $\alpha_1$ ) и после ( $\alpha_2$ ) монохроматора с мозаичностью  $\eta$  в гауссовом приближении для плоского кристалла-монохроматора ([418,404]. Такое же представление справедливо и для кристалла-анализатора. Очевидно, что увеличение параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  горизонтальной коллимации приводит к ухудшению энергетического разрешения. Влияние мозаичности выражено в меньшей степени, однако от мозаичности существенным образом зависит отражательная способность кристаллов, которой пропорциональна регистрируемая интенсивность рассеяния.

С другой стороны, вертикальная коллимация не влияет на энергетическое разрешение в приближении небольших углов коллимации. Это позволяет увеличить плотность потока монохроматических нейтронов на образце за счет вертикальной фокусировки пучка, осуществляемой при «изгибе» монохроматора [420,421].

Горизонтальная фокусировка монохроматора коррелирует с разрешением, поскольку энергетический анализ происходит именно в горизонтальной плоскости. Однако при «виртуального использовании концепции источника», расположенного перед монохроматором на расстоянии, равном расстоянию от монохроматора до образца, можно увеличить интенсивность без существенного изменения энергетического разрешения (например, [422]), также, как и в случае вертикальной фокусировки.

существенным элементом эксперимента является понимание формы и поведения функции разрешения спектрометра. Ее расчет в 4-х мерном пространстве ( $Q, \omega$ ) оказывается достаточно сложной процедурой из-за сложности и многочисленных параметров, входящих в рассмотрение, а также особых условий в случае двойной фокусировки. Поэтому аналитическое рассмотрение [418,419] практически не используется, а расчеты делаются с помощью распространенных программных пакетов, основанных на использовании алгоритмов Монте-Карло, таких, например, как McStas [423] или ResTrax [424]. Расчеты функции разрешения составляли существенный компонент наших исследований дисперсии фононов, а также импульсной зависимости резонансной магнитной интенсивности в изучаемых высокотемпературных сверхпроводниках.

Фокусировка нейтронного пучка работает таким же образом, как и для света, проходящего через линзу: плотность излучения в фокусе возрастает за счет увеличения расходимости сфокусированного пучка. При этом фокальное расстояние определяется кривизной и коэффициентом преломления материала линзы, а интенсивность в фокусе (при заданном источнике) – размерами линзы. Точно также степень «кривизны» монохроматора определяет фокусное расстояние, которое зависит от длины волны (аналог коэффициента преломления света) отраженных монохроматором нейтронов. Это значит, что при сканировании энергии падающих на образец нейтронов надо изменять кривизну изгиба, поскольку расстояния между осями спектрометра в одном эксперименте не изменяются. Разумеется, реальные мозаичные кристаллы не следует изгибать, чтобы не испортить их качества. Поэтому обычно используемые в качестве монохроматора или анализатора кристаллы высоко-ориентированного пиролитического графита (PG) или меди (Cu) разрезают на отдельные кристаллы с линейными размерами отражающей поверхности 10-25 мм, которые поворачиваются специальным механизмом на заданные углы в двух направлениях, которые согласованно изменяются при

При использовании двойной фокусировки

118

изменении отраженной длины волны. Для увеличения интенсивности на образце можно в определенных пределах увеличивать размеры монохроматора и анализатора (размеры «линзы»). Количество таких кристаллов в одном устройстве может меняться от 50 до 100 и больше, так что площадь всей отражающей поверхности составляет до 20 х 30 см<sup>2</sup>. Качество фокусировки существенно определяется точностью и воспроизводимостью соответствующей микро-механики.

Трехосные фокусировку спектрометры, применяющие двойную на монохроматоре и анализаторе начали использоваться с середины 80-х годов [425,426]. В наших работах мы использовали такую же технику, существенно улучшив качество и точность поворотной механики, доведя ее в то же время до предельно компактных размеров, возможность устанавливать несколько (до 4-х) разных ЧТО дало монохроматоров в стесненном доступном пространстве внутри радиологической защиты, некоторые примеры которых показаны на Рисунке 43. Созданы также листанционного изменения возможности кривизны В двух направлениях (горизонтальном и вертикальном) независимо друг от друга, а также дистанционной замены монохроматоров за времена порядка нескольких минут, что существенно упрощает замену экспериментальных конфигураций для выбора наиболее оптимальной из них в разных экспериментах или во время одного эксперимента.

Дополнительным фактором стало применение эластично изогнутых совершенных (немозаичных) кристаллов кремния [427]. Кристаллическая структура кремния позволяет использовать специальные отражающие плоскости, например, типа (111), для которых интенсивность второго порядка отражения равна нулю. Это уменьшает уровень экспериментального фона и вероятность проявления неблагоприятных эффектов паразитного рассеяния, а также позволяет не использовать фильтры, которые полезную интенсивность. Изначально использовавшиеся устройства уменьшают упругого изгиба [427] были существенно улучшены и достигнутая эффективная интенсивность созданных нами кремниевых монохроматоров стала сопоставимой с наилучшими по отражающей способности широко используемыми квази-кристаллами пиро-графита (PG). В целом достигнутые параметры позволяют улучшить интенсивность регистрируемого сигнала в фокусирующей конфигурации в 30-100 раз по сравнению с плоскими кристаллами монохроматора и анализатора, и в 4-6 раз по сравнению с ранее применявшимися решениями с двойной фокусировкой нейтронных

119

пучков, а также получить новые, ранее недостижимые возможности для изучения сравнительно небольших по объему кристаллов новых соединений.



Рисунок 43. Фотографии: слева вверху – один из кремниевых монохроматоров с контролируемой двойной фокусировкой, подготовленный к установке на трехосный спектрометр IN8 реактора ИЛЛ, другие три отражающих плоскости скрыты внутри защиты; внизу – анализаторы с двойной фокусировкой из кристаллов пиролитического графита и меди, используемые на IN8. Справа – готовый к работе медный монохроматор спектрометра IN1 на горячем источнике реактора ИЛЛ еще две отражающих плоскости находятся с другой стороны смонтированного ансамбля.

Поляризационный эксперимент по основной конфигурации остается таким же, как и неполяризационный (Рисунок 41), однако к монохроматизации и анализу энергии пучка нейтронов надо еще добавить создание и контроль поляризации. Поляризация нейтронного пучка может достигаться разными способами. Наиболее распространенный трехосных спектрометров состоит одновременной ИЗ них ДЛЯ техники В монохроматизации и поляризации. Это возможно осуществить, например, для поляризованного ферромагнетика (ферромагнетика в магнитном поле насыщения, в однодоменном состоянии) при условии, что ядерная амплитуда b в каком-нибудь отражении сравнивается по модулю с магнитной *pS*: b=pS или b=-pS. Тогда одна из поляризаций не будет отражаться. Реально используемых вариантов немного – сплав Со<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.08</sub> [404] или более широко распространенный вариант так называемого сплава Гейслера (Heusler alloy), а именно один из семейства этих сплавов, состава Cu<sub>2</sub>MnAl [428]. В других техниках монохроматизация пучка и его поляризация разделены: например, монохроматический пучок пропускается через S-образный «бендер» (Sbender) из системы поляризующих зеркал [404]. Этот способ сравнительно хорошо нейтронов низких энергий и применяется на работает ДЛЯ спектрометрах, установленных на холодном источнике нейтронов. Иной способ состоит в пропускании пучка нейтронов через фильтр из ядерно-поляризованного газа изотопа Не-3, у которого в одном спиновом состоянии имеется сильное поглощение нейтронов, а в другом поглощения практически нет. Поляризация ядер осуществляется за счет оптической накачки подобранным лазером [429], а для поддержания ее требуется высокооднородное магнитное поле. Особенностью такого фильтра является конечное время жизни поляризации, или ее уменьшение во времени [430]. В наших экспериментах применялись способы поляризация пучка с помощью дважды-фокусирующего монохроматора-поляризатора Cu<sub>2</sub>MnAl на тепловом источнике нейтронов и С использованием «бендера» на холодном источнике нейтронов.

Так или иначе созданную предпочтительную поляризацию нейтронного пучка надо сначала довести до образца. Это осуществляется с помощью ведущего магнитного поля (guide field), создаваемого обычно системой постоянных магнитов. В наших экспериментах по методу «линейной поляриметрии» эти поля величиной 10-30 эрстед нужны для поддержания поляризации на всем пути нейтронов от поляризатора до образца и от образца к анализатору. Создаваемое поле должно быть как можно более однородным и организовано таким образом, чтобы нейтроны не пролетали область нулевого поля – резкие изменения направления поля и его малые величины способствуют деполяризации пучка. Ведущее поле доводит пучок до зоны образца, в которой может происходить изменение поляризации, как это требуется для выделения магнитного сигнала. Эта зона представляет собой пространство между классической парой горизонтальных катушек Гельмгольца (Helmholz coils) диаметром ~50 см, создающих однородное вертикальное поле за счет электрического тока в катушках, дополненной тремя вертикальными катушками, создающими горизонтальное поле и расположенными вокруг зоны образца под углами в 120 градусов. Эти три катушки, в принципе, позволяют создать компоненту магнитного поля в любом направлении в горизонтальной плоскости за счет комбинации независимых электрических токов в них.

При этом образец в криостате помещается между этими катушками.

Область перехода от ведущего поля к полю катушек Гельмгольца проходится нейтронами за счет адиабатического поворота их магнитного момента в слабо изменяющемся, на длине в 15-20 сантиметров, поле. Точно также осуществляется выход нейтронов после рассеяния в область ведущего поля анализатора, которым во всех наших поляризационных экспериментах был фокусирующий кристалл-анализатор из сплава Гейслера. Перед анализатором ставилось стандартное устройство для переворота поляризации нейтронов на 180 градусов (флиппер, flipper) в подобранном по величине, в зависимости от регистрируемой длины волны, магнитном поле в скрещенных плоских катушках с током. Включенный или выключенный флиппер позволяет измерять интенсивности рассеяния в каналах SF или NSF.

## **1.3.3.** Приготовление образцов, особенности измерений, калибровка абсолютной интенсивности.

Для проведения наших работ за все время было использовано несколько десятков различных монокристаллических образцов изучаемых сверхпроводников и родственных им фаз. Большинство кристаллов для работ по фононным спектрам (Глава 2) выращивались стандартными методами: из «раствора-расплава» с избытком CuO при спонтанной кристаллизации или кристаллизации на платиновом стержне при медленном охлаждении в платиновом тигле, либо выращивались методом Чохральского на ориентированную «затравку» из расплава. При необходимости производился отжиг в контролируемой атмосфере с последующим измерением электросопротивления и/или магнитной восприимчивости на переменном токе, термо-гравиметрического анализа, а также контролем химического состава с помощью иодо-метрического титрования. Контроль кристаллографического качества производился с помощью дифракции нейтронов. Характерная мозаичность полученных монокристаллов была в пределах 1°, что обеспечивало получение экспериментальных данных достаточно высокого качества. В отдельных случаях мозаичность была лучше стандартно измеримого уровня 0.1° (в случае высокосовершенных монокристаллов  $Nd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$ , Главы 2 и 3). При исследовании системы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+х</sub> использовались несколько разных образцов по мере увеличения объема получаемых кристаллов. Для соединений (BaK)BiO<sub>3</sub> применялся более подходящий электро-химический метод роста [431]. В большинстве случаев получаемые кристаллы были объемом 0.1-0.5 см<sup>3</sup>, в некоторых случаях для получения большего объема совместно юстировались в специальных устройствах два кристалла

Для измерения спектров магнитных флуктуаций в системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (Глава 4) на начальном этапе потребовались большие объемы, и кристаллы до 2.5 см<sup>3</sup> и больше выращивались по специальной методике «спекания с затравкой». После многодневного отжига получался очень узкий ~0.25° сверхпроводящий переход по магнетометрическим измерениям [352]. В то же время их кристаллографическое качество было несколько хуже, с типичной мозаичностью около 2°, однако этого было достаточно для измерений магнитных спектров. Монокристаллы системы Ві-2212 (Глава 4) объемом 30-60 мм<sup>3</sup> получали методом зонной плавки [432]. Степень их зарядового допирования изменялась многодневным отжигом в кислороде. Для увеличения объема в эксперименте по рассеянию нейтронов совместно юстировались несколько кристаллов (порядка 10), так что общая мозаичность съюстированного ансамбля составляла около 1.6°. Усовершенствованная техника «роста из раствора с затравкой сверху» (top-seeded solution (flux) growth, TSSG) в тиглях из оксида циркония с последующим отжигом в контролируемой атмосфере для получения заданной температуры сверхпроводящего перехода применялась для роста передопированных кристаллов (YCa)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> [433,434], а также для кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (x=0.3-0.85), которые затем подвергались процедуре термической обработки под упругим напряжением [435] с целью получения однодоменных образцов ромбической фазы для измерения анизотропии спектров магнитных возбуждений.

Совокупность последних образцов, приготовленных в широком интервале сильно недо-допированных электронных концентраций ОТ ДО сильно передопированных заслуживает, наверное, большего внимания из-за особой тщательности подготовки и совместного юстирования большого количества отдельных кристалликов - от 50 до 250 штук в одном компактном образце. Кристаллы объемом 4-6 мм<sup>3</sup>, после соответствующего отжига и индивидуальной характеризации качества (температура сверхпроводящего перехода, рентгеновский контроль за однородностью распределения Са) юстировались на рентгеновском Лауэ-дифрактометре и переносились один за одним на общую подложку - тонкую алюминиевую пластинку, с двух сторон пластинки для большей компактности. Несколько таких пластинок собирались вместе, Рисунок 44.

объемом 0.03-0.2 см<sup>3</sup>, с точностью юстировки порядка или лучше мозаичности.



Рисунок 44. Фотография собранного образца Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, смонтированного на двух сторонах тонких алюминиевых пластинках с помощью клея. Слева – кривые намагничивания отдельных кристалликов для характеризации сверхпроводящего состояния. Полный вес образца 2.25 г (объем 0.35 см<sup>3</sup>) разброс блоков мозаики 1.4°; подобный образец состава Y<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, имел вес 1.65 г (объем 0.26 см<sup>3</sup>). Справа – пример измерения магнитного рассеяния с отдельно измеренным эквивалентным количеством клея.

Компактность образцов важна, так как она влияет на разрешение спектрометра при использовании фокусировки. Кроме того, в экспериментах с поляризационным анализом при меньших размерах образца обеспечивается большая однородность ведущих полей и как следствие лучшие значение «отношения переворота» (flipping ratio). Наконец, если требуются измерения в магнитном поле, то на меньшем образце поле более однородно и, кроме того, его просто легче поместить на длинной штанге в область поля без риска повредить.

На первых этапах многокристальных «сборок» для закрепления кристаллов использовался клей или лак. Однако он приводил к значительному увеличению экспериментального фона за счет рассеяния на атомах водорода, входивших в состав клея – фоновая интенсивность могла составлять до половины от общей, Рисунок 44, из которой надо было еще выделять магнитную составляющую. Впоследствии были использованы другие способы крепления – с мощью алюминиевой тонкой проволоки или маленьких алюминиевых винтиков. Однако алюминий дает сравнительно сильное Брэгговское рассеяние на обширных участках обратного пространства поликристаллических Дебаевских кольцах, которое может давать неоднородный, структурированный фон при сканировании (Q,  $\omega$ ) пространства. В итоге наилучшие были получены С вырезанными результаты подложками, ИЗ совершенного монокристалла кремния и минимальным количеством клея.

Процедура получения однодоменных образцов заключалась в том, что небольшие кристаллы размером примерно  $2x2x0.5 \text{ мм}^3$  определенным образом вырезанные по отношению к осям кристаллической структуры нагревались выше температуры перехода из ромбической в тетрагональную фазы (несколько сотен градусов Цельсия, в зависимости от концентрации кислорода) и подвергались механическому одноосному сжатию. Кристалл выдерживался при этой температуре и затем охлаждался по заданному циклу перед тем, как механическая нагрузка снималась. Процесс контролировался с помощью оптического поляризационного микроскопа, который позволяет видеть доменные границы, как показано на Рисунке 45. Каждый кристаллик подвергался измерению магнитной восприимчивости для определения  $T_c$ . Затем отобранные однородные кристаллики юстировались как описано выше и собирались в одну «сборку» с полезной массой 1.0-2.0 грамма или объемом 0.15-0.30 см<sup>3</sup>.



Рисунок 45. Слева: фотографии в поляризованном свете а) свеже-выращенного кристалла с хорошо видными границами доменов и b) после проведения процедуры получения одно-доменных кристаллов; В центре примеры для двух из собранных образцов: с) контроль качества сверхпроводящих свойств на примере некоторых кристалликов из всей совокупности и d) качество «одно-доменности» составных образцов по измерениям упругого рассеяния нейтронов – интенсивность отражений (200) и (020) показывает объемную долю каждой доменной ориентации; Справа: примеры определения температуры сверхпроводящего перехода составленных образцов по деполяризации нейтронного пучка согласно описанной в тексте процедуре.

Температура перехода во всем объеме такого ансамбля могла быть измерена в поляризованном нейтронном пучке, как это было описано раньше. Образец настраивался при температуре выше  $T_c$  таким образом, чтобы измерялась интенсивность ядерного рассеяния в канале NSF. Нейтроны проникают в объем образца, поэтому

интенсивность происходит от всего объема. При понижении температуры магнитное поле катушек Гельмгольца частично проникает в образец, не меня своего направления и не вызывая деполяризации пучка, поскольку поляризация совпадает по направлению с полем. После поворота поля на 90 градусов при низкой температуре образца поляризация нейтронного пучка соответственно меняет свое направление, но поле в образце сохраняет свое направление из-за пиннинга флюксоидов. Теперь идет сильная деполяризация пучка на неоднородностях магнитного поля, и интенсивность в канале NSF или отношение переворота спинов (flipping ratio) значительно уменьшились. По мере нагрева поле проникает все больше в образец и его неоднородности уменьшаются, что приводит к восстановлению поляризации при  $T_c$ , как показано на Рисунке 45 для нескольких образцов.

Кристаллографическое качество полученных образцов контролировалось с помощью нейтронной дифракции: по соотношению интенсивности структурных отражений типа (200) и (020) определялось отношение объемов доменов разной ориентации, как показано на Рисунке 45. Во всех полученных образцах оно было достаточно высоким – на долю одного домена приходилось 95-88% объема, а общий разброс мозаичности не превышал 1.4°. Некоторые из полученных таким образом образцов показаны на Рисунке 46 вместе со своими держателями для дополнительного ориентирования всего образца и для помещения в криостат на нейтронном пучке.



Рисунок 46. Фотографии некоторых из собранных однодоменных образцов в системе  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

Монокристаллы сверхпроводников на основе железа получали в разных ростовых методиках. Для системы Ba-122 (электронно-легированные сверхпроводники Ba<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и Ba<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, а также несверхпроводящий Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) и для первых образцов семейства селенидов "245" на основе Rb применялся практически тот же способ, что и для системы YBCO [433,436,437] с ростом из расплава на затравку или на «холодный» стержень. При этом иногда требовалось собирать по 6-10 небольших кристаллов вместе, как для висмутовых купратов, Рисунок 47. Другая методика была использована при приготовлении кристаллов семейства "245" на основе K (K<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub>) с замещением части селена на серу [438]. Этот способ, основанный на медленном охлаждении стехиометрического расплава в откаченных и запаянных кварцевых трубках позволил получить большие кристаллы весом более 10 граммов, Рисунок 47.



Рисунок 47. Слева: фотографии некоторых образцов материалов на основе железа: свежеприготовленные и собранные на кремниевой пластинке; пример контроля диамагнитной восприимчивости для нескольких образцов семейства селенидов "245"; справа вверху: схематическое изображение устройства для контроля степени однодоменности образцов при приложении одноосного давления в криостате, длина всего устройства от «теплой» части (справа) до «холодной» части (слева) около 1 метра; справа внизу – измерения интенсивности магнитных отражений в двух доменах в зависимости от приложенной нагрузки с помощью спектрометра FlatCone.

Особая предосторожность требовалась при обращении с кристаллами семейства "111" NaFeAs, которые приготавливались по схожей методике в танталовых трубках [439]. Свежеприготовленные кристаллы неустойчивы на воздухе из-за реакции поверхности с остатками натрия, и их приходилось содержать в инертной атмосфере, не

превышая нескольких минут экспозиции на воздухе при подготовке и перегрузке. Это обеспечивало стабильность измеряемых свойств на длительном промежутке времени.

монокристаллы после приготовления Bce полученные характеризовались рентгеновской дифракции (структура, методами параметры решетки), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) (состав, однородность) и сквид-магнитометрии в технике колеблющегося образца (superconducting quantum interference device, vibration sample magnetometry: SQUID-VSM) (сверхпроводящие свойства). Контроль кристаллографического качества собранных образцов осуществлялся методом нейтронной дифракции, с получаемым типичным разбросом блоков мозаики 1-2°, что позволяло проводить требуемые измерения спектров неупругого магнитного рассеяния нейтронов.

Для измерений анизотропии спектров магнитного рассеяния в магнитноупорядоченных ромбически искаженных фазах в системе Ва-122 нами было сконструировано специальное устройство для получения однодоменных состояний образцов при контролируемом одноосном давлении. Процедура по сути эквивалентна той, которая применялась для образцов купратов [435], с той разницей, что приложение механической нагрузки и ее снятие надо было проводить при низких температурах в криостате. Изначально применялись компактные устройства с одноосным давлением, создаваемым пружинами [132]. Однако в таких устройствах это давление нельзя было изменить или снять совсем для получения однодоменных образцов, свободных от нагрузки. Последнее оказалось необходимым для «расцепления» влияния собственно механической нагрузки в образце и «чистого» ненагруженного «нематического» состояния. Наше устройство обеспечивало передачу нагрузки из «теплой» зоны вне криостата на образец через пружинный механизм с контролем калиброванного сжатия пружин силой в несколько десятков килограммов. При площади «боковой» поверхности кристалла под нагрузкой в несколько квадратных миллиметров получалось одноосное давление в интервале до 100 МПа (или 1 кбар), что было достаточно для получения практически 100% однодоменных состояний. Такой механизм, естественно, привязан к оси криостата, которая является и осью нагрузки, поэтому для получения доступа к обоим теперь неэквивалентным векторам типа (1,0,L) и (0,1,L) в однодоменном образце необходимо было одновременно наклонять криостат на гониометре и блок детекторов в конфигурации «плоского конуса» (FlatCone, Рисунок 42). Без этой конфигурации подобный эксперимент не был бы осуществим. Некоторые результаты по изменению степени одно-доменности образцов *"in situ*"в наших экспериментах показаны на Рисунке 47 вместе с изображением схемы устройства одноосного давления.

При измерениях спектров неупругого рассеяния нейтронов основная трудность заключалась в относительно небольших размерах большинства исследованных образцов, составлявших преимущественно 0.2-0.4 см<sup>3</sup> или примерно 1-2 грамма по массе, а в начале работ доступными были образцы объемом 10-50 мм<sup>3</sup>. Сечение рассеяния нейтронов на фононах и на магнонах в антиферромагнетиках уменьшается при увеличении энергии, поэтому на малых образцах изучали в первую очередь низкоэнергетическую область спектра, продвигаясь к более высоким энергиям при появлении образцов большего размера. В то же время измерения фононных спектров в условиях незначительного влияния ангармонизма и аномальных эффектов электронфононного взаимодействия удавалось провести, например, за время порядка 5-6 недель для каждого из соединений Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Глава 2). С другой стороны, спектры магнитного рассеяния было измерять достаточно сложно несмотря на проведенные усовершенствования светосилы спектрометров. Основные трудности связаны с фоном от фононного рассеяния, рассеяния на держателе образца и на окружающем оборудовании (криостаты, магниты), а также паразитным (случайным) рассеянием нейтронов первого и других порядков дифракции на монохроматоре и анализаторе (иногда называемые "spurions", часть из возможностей для которых описана, например, в книге [404]). Наибольшие трудности связаны с возможным и часто присутствующим резким изменением фоновой интенсивности в области полезного сигнала. На Рисунке 48 приведены некоторые примеры сканирований по энергии и по волновому вектору (поперек магнитного стержня) в различных экспериментах.

Для уменьшения интенсивности рассеяния на фононах и увеличения магнитной интенсивности эксперименты проводили по возможности при малых переданных импульсах  $|\mathbf{Q}|$ , что, однако, не всегда было доступно из-за кинематических ограничений в рассеянии (невозможность большой передачи энергии при малых  $|\mathbf{Q}|$ ). Идентификация магнитного рассеяния проводилась обычно при измерениях с разной температурой образца и в разных эквивалентных зонах Бриллюэна, отличающихся длиной векторов Q. Корректному определению фона способствовало то обстоятельство, что магнитная интенсивность концентрировалась в окрестности так называемого магнитного стержня

 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} Q_L)$  и магнитный сигнал можно было выделить сканируя «поперек» стержня, изменяя компоненты переданного вектора в базисной плоскости, при фиксированной энергии. Поэтому в большинстве случаев магнитная интенсивность получалась, как разница двух сканирований, например, выше и ниже сверхпроводящего перехода при определении магнитного резонанса.



Рисунок 48. Примеры сканирования фазового пространства различных образцов в ходе работ. Слева вверху – поперек магнитного стержня, небольшой пик при QH=0.5 – это искомое магнитное рассеяние, возрастание фона по обе стороны связано с рассеянием на фононах, как показывает соответствующий расчет - штриховая линия). Слева внизу: А) температурная зависимость резонансной интенсивности за вычетом фона, В) –специально определенный фон для выделения магнитной интенсивности на ниспадающей дисперсионной ветви. В центре вверху – влияние магнитного форм-фактора неспаренных электронов ионов меди Cu<sup>2+</sup> в зависимости от переданного импульса; в центре внизу – примеры сканирования по энергии и импульсу при температурах выше и ниже сверхпроводящего перехода в небольших кристаллах сверхпроводника Bi-2212. Справа вверху: a) и b) влияние близко расположенного по энергии фонона, дающего неблагоприятный сильно структурированный фон для выделения магнитного сигнала на панелях с) и d). Справа внизу: слабый магнитный резонансный сигнал от сверхпроводящей фазы в образце семейства селенидов железа семейства "245" и отсутствие резонансного сигнала на другом волновом векторе.

Вследствие статистического характера измеряемой интенсивности это требовало существенного увеличения времени измерений, особенно в экстремальных случаях, когда полезный сигнал составлял в лучшем случае 5-10% от всей интенсивности, измеряемой детектором, так что измерения в течение часа и дольше на одной только точке ( $Q,\omega$ ) из всего скана не были редкостью. В тех случаях, когда требовалось просканировать большой энергетический интервал при сильно различающихся температурах (например, T=10 K и T=100 K), при низких энергиях мог наблюдаться «отрицательный фон» для выделяемой магнитной интенсивности в разности между низкой и высокой температурой в связи с тем, что фононная часть фонового вклада сильнее растет с температурой именно при низких энергиях  $h\omega < k_BT$  из-за фактора фононной заселенности  $n(\omega,T) = 1/(1-exp(-h\omega/k_BT))$ .

Важной составляющей исследований спектров магнитных возбуждений было определение абсолютной интенсивности или спектрального веса, что представляет собой один из ключевых параметров для теоретических оценок. Кроме того, это позволяет сопоставлять данные нейтронных экспериментов на различных установках и проводить количественное сравнение с результатами других спектральных и магнеточувствительных методик. Это можно было бы сделать с помощью калибровки нейтронного спектрометра с помощью известного образца, и обычно это делается, при стандартной форме образца, с помощью, например, упругого рассеяния на образце из металлического ванадия, который проявляет практически только некогерентное рассеяние, которое просто интерпретировать. В наших экспериментах и форма, и объем образцов варьировались достаточно сильно, поэтому мы использовали неупругое ядерное рассеяние на самом образце для калибровки спектральной магнитной интенсивности. В этом смысле ситуация похожа на калибровку магнитной упругой интенсивности Брэгговских пиков по отношению к ядерной для определения абсолютной величины упорядоченных магнитных моментов.

В системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+х</sub> оказалось, что один из оптических фононов с энергией ~42.5 мэВ, близкой к энергии магнитного резонанса ~415 мэВ, обладает характеризуется сравнительно простым набором векторов поляризации колебаний – в нем присутствуют только кислородные колебания, направленные перпендикулярно плоскостям CuO<sub>2</sub> [349,352] для кислородных атомов в сдвоенных слоях структуры YBCO. Интенсивность рассеяния для этого случая легко рассчитать по сути без использования какой либо

модели динамики решетки и использовать ее измерения на одном и том же образце и в тех же условиях, что и магнитную интенсивность для калибровки последней. На Рисунке 49 показаны направления смещений атомов в решетке для этого отдельного фонона и измерения его интенсивности вдоль магнитного стержня в сравнении с расчетом. Масштабирующий амплитуду изменения интенсивности фактор включает в себя объем образца в нейтронном пучке и параметры конфигурации спектрометра, которые практически остаются такими же, как и для магнитного рассеяния.



Рисунок 49. Слева – векторы смещений атомов в колебаниях кристаллической решетки одной из оптических ветвей, использованной для абсолютной калибровки магнитной интенсивности. В этом колебании участвуют практически только ионы кислорода, что облегчает «безмодельный» анализ интенсивности. Справа – сканирование по энергии, демонстрирующее сильное рассеяние (фононный пик) и изменение пиковой интенсивности в зависимости от L-компоненты переданного импульса в сравнении с расчетной модуляцией интенсивности.

Другим возможным способом нормализации магнитной интенсивности по отношению к ядерной могут быть низкочастотные акустические фононы. Основой этого способа является равенство смещений всех атомов в низкочастотной области акустических ветвей с линейной дисперсией вне зависимости от модели силовых взаимодействий. Этот способ также был использован нами, например, для калибровки магнитной интенсивности в висмутовых купратах Bi-2212 с более сложным фононным спектром, а также в сверхпроводниках на основе железа. В этом способе следует также вводить более значительные поправки на изменение конфигурации спектрометра и энергетического разрешения при измерениях с разной переданной энергии, однако получаемые результаты являются достаточно надежными.

## ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ РЕШЕТОЧНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ОДНОСЛОЙНЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ КУПРАТОВ

В этой Главе представлены основные результаты работ, изложенные в 25 публикациях из списка публикаций автора: A1-A14, A16-A21, A23-A26, A41. В этих работах изучаются структура и спектры колебаний ионных решеток, без учета магнитной составляющей взаимодействий.

## 2.1 Структурные особенности и структурные фазовые переходы в купратах La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>

В первых работах проводились эксперименты по определению параметров кристаллической структуры при высокотемпературных фазовых переходах из тетрагональной в ромбическую фазы в соединениях La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> методами порошковой нейтронографии [A1,A2], а также доменной структуры монокристаллов материнских фаз при понижении симметрии от тетрагональной до ромбической [A3].

В соединениях La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> была установлена пространственная группа низкосимметричной ромбической фазы как Стса, со следующим соотношением параметров кристаллических решеток (tetragonal, t) и ромбической (orthorhombic, o) структур:  $a_0 \approx c_0 \approx a_t \sqrt{2}$ ,  $b_0 \approx c_t$ . При этом, на основе анализа почти двух десятков слабых сверхструктурных отражений (переход в волновым вектором  $k \neq 0$ ), из двух возможных каналов перехода выбран тот, который соответствует согласованному смещению всех ионов кислорода при структурном фазовом переходе, что можно приближенно интерпретировать, как поворот кислородных октаэдров вокруг направлений [110] тетрагональной решетки. В соединениях YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> переход ortho-tetra при повышении температуры был определен, как переход порядок-беспорядок в цепочечных слоях  $CuO_x$ . Иначе говоря, из двух надгрупп пространственной группы  $D_{2h}^{I}$ ромбической решетки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> выбор был сделан в пользу тетрагональной группы  $D_{4h}^{I}$  тогда как второй возможный вариант надгруппы  $D_{4h}^{9}$  соответствовал бы более массивному разупорядочению, включающему также и катионы металлов. При этом при переходе интенсивность линий, изменяется только И никакие линии не появляются/исчезают, то есть переход идет с волновым вектором k=0. На Рисунке 50 показаны примеры нейтронограмм и температурного изменения параметров решетки и интенсивностей структурных отражений отдельных при фазовом переходе. Установленные нами параметры структур, их симметрийная взаимосвязь, типы ионных при переходе и характер переходов соответствуют общепринятым в смещений свойствам кристаллических фаз семейств настоящее время ЭТИХ купратных сверхпроводников [440].



Рисунок 50. Слева: нейтронограмма порошкового образца  $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ , на вставке участок углов, снятый с более высоким угловым разрешением. Справа: температурные изменения, указывающие на структурный переход при T~1050 К – внизу: параметры кристаллической решетки *a*, *b* и *c*; вверху: отношение интенсивностей I<sub>A</sub>/I<sub>B</sub> линий в разных дублетах с индексами 1: A=(006+200), B=(200); 2: A=(116+123), B=(213); 3: A=(103+110), B=(013). Измерения проводились при комнатной температуре после закалки в воду образцов, отожженных при заданной температуре.

При переходе из одной структуры в более низко-симметричную структуру монокристаллы при обычных внешних условиях, как правило, разбиваются на ориентационные структурные домены, характеризующиеся различной ориентацией осей симметрии новой фазы по отношению к старой. По принципу Кюри (P.Curie, 1894) система старается сохранить элементы симметрии, отвечающие симметрии воздействия. В отсутствие таких воздействий при необходимости изменить симметрию возникает расслоение на домены или пространственные области, в каждой из которых «выживает» одна симметрийная ориентация, но все вместе в большом кристалле, при равном объеме эти домены как бы удерживают в среднем более высокую симметрию, характерную для

исходной более симметричной фазы. При переходах из тетрагональной в более низкоромбическую фазу возникают такие симметричную домены, отличающиеся ориентацией теперь неэквивалентных осей или диагоналей ромбических ячеек по отношению к тетрагональной. В зависимости от режима охлаждения размеры доменов могут меняться от сотых долей микрона до сотен микрон. Такие домены еще называют «упругими», так как они, по принципу Кюри, могут образовываться не в равных объемах при приложении внешней механической нагрузки в симметричной фазе перед переходом. Этот эффект был нами использован при получении преимущественно однодоменных образцов (см. Глава 1, Рисунок 45) для изучения анизотропии магнитного сигнала в плоскости (Глава 4 и Глава 5).

В соединении La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> доменообразование происходит таким образом, что в прямом пространстве общей неискаженной линией является линия связей Cu-O-Cu, а понижение симметрии происходит за счет изменения длин диагоналей «тетрагонального» квадрата, и, значит, и углов ромба с  $90^{\circ}$  до  $90^{\circ} \pm \beta$ , где  $\beta \sim 0.5^{\circ}$  - угол ромбичности, характеризующий степень искажения тетрагональной структуры, который зависит от температуры ниже точки перехода, а также от концентрации легирующего элемента, Sr. Поскольку есть два направления тетрагональных осей и две возможности получить ромб из квадрата, то имеются всего 4 доменных ориентации. Соответственно в обратном пространстве, видимом в рассеянии излучения, на месте одного Брэгговкого пика тетрагональной фазы появятся в общем случае 4 пика ромбической фазы, которые могут еще частично налагаться друг на друга. На Рисунке 51 показаны схемы сочетания направлений обратных решеток каждого из четырех возможных «упругих» доменов в прямом пространстве ромбически искаженного La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и, соответственно, векторы обратной решетки (точки), на которых будут наблюдаться отражения от этих доменов ниже температуры фазового перехода в координатах низкотемпературной ромбической фазы.

Следует заметить, что в направлениях типа [H00] (ромбические индексы) имеются две пары рефлексов на разных расстояниях от центра, все с одинаковой интенсивностью при одинаковом объеме доменов, тогда как в направлениях типа [HH0] обе пары находятся на практически одинаковом расстоянии от центра обратного пространства и налагаются таким образом, что образуются только три разных рефлекса, причем центральный рефлекс имеет вдвое большую интенсивность, чем два крайних.

135

В YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+х</sub> переход происходит по-другому: изменяются сами длины связей Cu-O, а общей линией для образующихся доменов становится диагональ минимальной квадратной ячейки в плоскости. При этом картина распределения волновых векторов структурных отражений всех 4-х доменов не совпадает с той, которая имеет место в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, а оказывается повернутой на  $45^{\circ}$  в отношении расположения четверки и



Рисунок 51. Слева: обратная решетка ромбической фазы La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> с углом искажения  $\beta$ . Точки соответствуют векторам обратной решетки от 4-х возможных ромбических доменов с общей линией связей CuO. Индексы даны в координатах ромбической решетки. Справа: а) формирование узлов обратной решетки от двух разных доменов в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> с общей диагональю квадратной ячейки CuO<sub>2</sub> и углом искажения  $\theta$ ; с) сочетание этих же доменов без наложения, здесь и на а) используются индексы в координатах тетрагональной решетки; b) распределение Брэгговских узлов от всех 4-х доменов. Ориентация связей Cu-O на рисунке одинакова для La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – в вертикальном и горизонтальном направлениях в плоскости рисунка. Внизу (d) – деталь обратного пространства YBCO вокруг векторов магнитного упорядочения в соседних зонах Бриллюэна с указанием углов между векторами, которые не должны интерферировать из-за конечной мозаичности образцов. Очевидно, что эффект смешения из-за мозаичности увеличивается в «дальних» зонах.

тройки рефлексов, при различном соотношении длин векторов обратной решетки для этих «троек» и «четверок», как можно увидеть на Рисунке 51 (a,b,c). Угол искажения  $\theta$  по величине примерно совпадает с аналогичным углом  $\beta$  для La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> – эти углы в обеих структурах максимально достигают значений порядка 1°. На этом же рисунке показано, что мозаичность образцов более 2 градусов может оказаться критичной для разделения сигнала от близко расположенных точек обратного пространства. Это свидетельствует о необходимости получения кристаллов с мозаичностью не менее 1.5-2°

для корректной оценки степени их моно-доменности, что учитывалось при подготовке образцов для измерения анизотропии плоскостного распределения спектральной интенсивности в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> в Главе 4.

Нами изучались также структурные особенности и близость к возможной структурной нестабильности материнских фаз электронно-допированных сверхпроводников  $R_2CuO_4$  с различными редкоземельными элементами (P3M) R = Nd, Pr, Eu в зависимости от ионного радиуса P3M [A20]. Было установлено, что неустойчивость по отношению к вращению кислородных октаэдров в плоскости  $CuO_2$  приближается по мере уменьшения ионного радиуса, так что наблюдаемый структурный переход в  $Gd_2CuO_4$  вызван именно этим эффектом. Проявление такой «виртуальной» неустойчивости были нами обнаружены в спектрах колебаний  $Pr_2CuO_4$  и  $Nd_2CuO_4$ , Глава 3.

Отдельным направлением стало определение концентрации свободных носителей заряда при легировании различных семейств купратных сверхпроводников по исключительно структурным данным, как своим, так и взятым из литературы, в частности, о расщеплении ионных слоев Me-O (Me = Ba, Sr, La, Bi, Tl) [A17,A21,A24]. В предположении о существенно Кулоновском характере сил, действующих между заряженными слоями, нами были получены, например, прямые оценки концентрации носителей *p* в слоях CuO<sub>2</sub> в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> в зависимости от степени легирования *x*.



Рисунок 52. Слева, по данным [A24]: а) заряды ионов меди в цепочках CuO<sub>x</sub> (Cu1) и плоскостях CuO<sub>2</sub> (Cu2) в структуре YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>; b) переданный заряд из цепочек в слои. Справа: зарядовое допирование плоскостей по данным [441], концентрация кислорода определяется параметрами x = 1 - y.

Тот факт, что в наших оценках, основанных только на кулоновской составляющей межионных сил, мы получили такую же форму кривой p(x), как и в общепринятой в настоящее время зависимости [441], полученной в более сложной процедуре, хотя и с переоценкой значений p(x) примерно на 50%, Рисунок 52, на наш взгляд является подтверждением распространенной гипотезы о том, что при допировании происходит физический перенос заряда из одних слоев (резервуаров заряда) в слои CuO<sub>2</sub>, участвующие в проводимости.

Для того, чтобы понять, как устроены, как связаны новые купратные сверхпроводники необходимо знать силовые взаимодействия, действующие между ионами в составе этих соединений. Наиболее детальные сведения об этих взаимодействиях содержатся в спектрах атомных колебаний кристаллической решетки. В связи с этим мы начали исследования фононных спектров основных известных семейств купратных сверхпроводников с целью поиска любых аномалий или каких либо особенностей, которые, также как и в обычных сверхпроводниках БКШ, могли бы свидетельствовать о существенной величине в них электрон-фононного взаимодействия [А5-А7,А9-А11,А13,А16,А19], в частности, смягчение ветви, связанной с вращением кислородных октаэдров при переходе в ромбическую фазу [А4]. Подобные эффекты электрон-фононного взаимодействия действительно наблюдались В обычных сверхпроводниках, описываемых теорией БКШ, причем сила аномалий фононного спектра, их глобальное проявление возрастали в сверхпроводниках с более высокими температурами перехода, например такими, как соединения со структурой β-вольфрама (β-W или A-15), что наблюдалось в экспериментах по рассеянию нейтронов [55,56,442] и находило определенное объяснение в теоретических моделях [443,444]. С этой целью мы также пытались оценить влияние электронов проводимости при зарядовом допировании - при введении Sr в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> или изменении кислородной концентрации в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> [A6,A7,A11,A13]. За неимением других сведений в начале работ, отправной точкой для анализа была принята модель ионных связей в материнских непроводящих соединениях с экранированием ионных колебаний при введении свободных зарядов. Как оказалось, эта модель достаточно хорошо описывает наблюдаемые кривые дисперсии фононов.

## **2.2** Кривые дисперсии фононов в соединениях La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub>

Фононные спектры купратов занимают значительный энергетический интервал до ~80 мэВ, причем наиболее высокоэнергетические колебания связаны с деформацией связей Cu-O в плоскости. Из-за сложности кристаллических структур, содержащих 7 и более атомов в примитивной ячейке даже наиболее «простой» тетрагональной фазы R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, идентификация фононных пиков далеко не всегда могла была быть однозначной только из соображений симметрии, как это часто возможно в более простых структурах. Поэтому на первом этапе строилась упрощенная модель динамики решетки, предсказания которой сравнивались с экспериментом, модель уточнялась, проводились измерения в других направлениях и зонах Бриллюэна и так далее до построения согласованной картины для всего спектра. Заметим, что при измерениях встретились определенные трудности из-за много-доменности использованных образцов - для некоторых направлений и ветвей спектра систематически возникали сдвоенные максимумы благодаря смешиванию ориентаций ромбических осей, которые иногда можно было идентифицировать при перегреве через точку структурного перехода [A11,A13]. Другим осложняющим обстоятельством явился повышенный фон от многофононного рассеяния при высоких температурах и, в несколько меньшей степени, наличие эффектов ангармоничности колебаний кристаллических решеток.

Кривые дисперсии материнского соединения La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> оказались во многом подобны ранее изученному La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, в котором, однако, сверхпроводимость не наблюдается при доступном легировании. На Рисунке 53 показаны полученные кривые дисперсии фононов в направлениях высокой симметрии [100], [001] и [110] основной тетрагональной кристаллической решетки La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> в сопоставлении с аналогичными данными для La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [445,446]. Заметим, что для измерения энергии кристаллических колебаний часто применяются частотные единицы – тера-Герц (ТГц), 1 ТГц =  $10^{12}$  Гц, (Tera-Hertz, THz), которые связаны с энергетическими единицами милли-электрон-Вольт (мэВ) следующим соотношением: 1 ТГц = 4.1357 мэВ.

При всем подобии спектров обоих соединений имеются характерные отличия. Во первых, спектр La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> в целом оказывается несколько «мягче», примерно на 10%, спектра его медь-содержащего структурного аналога и родственника сверхпроводников.



Рисунок 53. Фононные спектры при комнатной температуре. Слева, три панели: кривые дисперсии фононов в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [A5]; ветви разной симметрии (обозначенные разными метками и символами) разнесены для простоты следования за поведением отдельных ветвей. Справа: – фононный спектр в La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [445,446]; все ветви сведены вместе, в обычном представлении. Символы и обозначения ветвей совпадают для обоих соединений.

В этом уже состоит одно из существенных отличий от спектров сверхпроводящих и несверхпроводящих соединений со структурой β-вольфрама (β-W или A-15), которые обладали одними из самых высоких температур перехода для сверхпроводников типа БКШ. Например, спектр сверхпроводящего V<sub>3</sub>Si оказывается примерно на 15% «мягче» подобного ему спектра несверхпроводящего Cr<sub>3</sub>Si практически во всем объеме зоны Бриллюэна [442].

С другой стороны, одни из самых высокочастотных ветвей спектров  $\Delta_1$  в направлении [100]) и  $\Sigma_1$  (в направлении [110]), которые связаны с колебаниями ионов в плоскости CuO<sub>2</sub> с изменением длин связи Cu-O, проявляют более амплитудную дисперсию или изменение частоты фононов в зависимости от волнового вектора в несверхпроводящем La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. В то же время именно для этих колебаний решетки происходит наиболее прямое и сильное изменение длин связей Cu-O при колебаниях с  $q=(0.5\ 0\ 0)$  (так называемая «bond-stretching mode») и  $q=(0.5\ 0.5\ 0)$  («дышащая» мода или «breathing mode»), и именно для этих колебаний в механизме БКШ следовало бы ожидать наибольшей чувствительными к электрон-фононному взаимодействию [447],

включая возможную нестабильность «дышащей» моды [448]. Этот аспект будет также обсуждаться ниже.

С точки зрения расчетного описания спектров сравнительно простая модель жестких ионов удивительно близко, хотя и не в полной мере, отражает основные особенности наблюдаемых сложных спектров колебаний. В полной мере это относится и к другой исследованной системе Y-123, как можно видеть из представленных на Рисунке 54 некоторых полученных данных для материнских фаз-изоляторов  $La_2CuO_4$  и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

На следующем этапе предстояло оценить влияние электронов проводимости или свободных зарядов, появляющихся с этих соединениях при легировании. Как оказалось, добавление электронов проводимости в металлических фазах La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> в целом не оказывает радикального влияния на большинство измеренных кривых дисперсии фононов [A6,A7], а наблюдаемые изменения, в основном в области малых волновых векторов, можно объяснить в модели изотропной или анизотропной экранировки ионных движений при учете вклада свободных зарядов, Рисунок 54.



Рисунок 54. Отдельные кривые дисперсии фононов в тетрагональных фазах La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> (слева) и в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (справа) в некоторых направлениях высокой симметрии кристаллических решеток. Для LaSCO расчетные и экспериментальные кривые дисперсии показаны раздельно для большей ясности. Точки – экспериментальные данные, линии – модельный расчет.

Наиболее заметные изменения связаны с экранированием расщеплений Лиддейна-Закса-Теллера (R.H.Lyddane, R.G.Sachs, E.Teller, LST, 1941) полярных фононных мод в ионном кристалле, как это видно из Рисунка 55, причем основная перестройка приходится на отдельно взятые средне- и высокочастотные колебания. Несмотря на существенные изменения некоторых фононных частот и целых ветвей, эффект экранировки ионных колебаний не представляет собой непосредственного интереса для оценки роли электрон-фононного взаимодействия в формировании свойств необычных сверхпроводников.



Рисунок 55. Эффект от введения свободных зарядов: слева - отдельные кривые дисперсии фононов в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> с наибольшим эффектом от введения свободных зарядов; в центре: некоторые кривые дисперсии фононов в La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> во всем интервале частот (сравнить с Рисунком 53); справа - для одного из направлений высокой симметрии решетки в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Линии соединяют экспериментальные точки, соответствующие одной и той же ветви спектра. Отмечены расщепления LST между частотами поперечных (TO) и продольных (LO) оптических колебаний в центре зоны Бриллюэна.

Исследования аномалии фононного спектра, связанной со структурным переходом из тетрагональной в ромбическую фазу показали, что характерные изменения низкочастотной кривой дисперсии  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$  [A4], Рисунок 56, а именно «мягких» фононов ветви  $\Sigma_4$  вблизи границы зоны Бриллюэна (0.5 0.5 0), происходит таким же

образом, как и для нелегированного La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [449], при соответствующем изменении температурного масштаба. Это подтверждает наши выводы о подобии структурных переходов в стехиометрическом и легированном La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, сделанные при изучении кристаллической структуры, и означает, в том числе, незначительное изменение силы электрон-фононного взаимодействия при легировании.



Рисунок 56. Температурные изменения свойств La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>: слева вверху – изменение интенсивности сверхструктурного отражения (3/2 1/2 2), демонстрирующее наличие структурного фазового перехода при T = 308 K (420 K для стехиометрического La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>); слева внизу – параметры решетки при температурах выше структурного перехода; в центре – примеры измерения интенсивности неупругого рассеяния «мягкой» моды  $\Sigma_4$  для двух соседних векторов при приближении к температуре перехода сверху; кривые дисперсии  $\Sigma_4$  в направлении [110] обратной решетки в La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> в сравнении с аналогичными данным для La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (на вставке – изменение энергии фононов при приближении к переходу). Отметим пересечение двух ветвей одинаковой симметрии (anti-crossing) на полпути к границе зоны Бриллюэна.

Особое внимание было нами обращено на поиск специфического эффекта, а именно аномалий Кона (W.Kohn, 1959), на кривых дисперсии в La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> [A7,A9,A10]. Их обнаружение могло бы помочь оценить силу электрон-ионного взаимодействия и подтвердить данные о наличии и форме поверхности Ферми. В наших экспериментах мы не смогли установить несомненное присутствие таких аномалий.

Наиболее выраженные фононные аномалии, связанные с электрон-фононным взаимодействием, были обнаружены для продольной ветви спектра, соответствующей изменению длины связи Си-О в плоскости (bond-stretching vibrations) [A11,A13,A16]. Эта ветвь, которая обозначается как  $\Delta_1$ , модифицируется наиболее значительным

образом при введении свободных зарядов в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Рисунок 57. Именно для этой ветви, с наибольшим эффектом для фононов с волновым вектором (0.5 0 0), влияние электрон-фононного взаимодействия оказалось самым значительным в расчетах [447]. Схожее с экспериментом поведение было зафиксировано в [447] и для «дышащей» моды  $\Sigma_1$  в направлении [110].



Рисунок 57. Высокочастотные кривые дисперсии фононов в  $La_2CuO_4$  и  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$  с наиболее заметным эффектом от электрон-фононного взаимодействия (слева) и температурное изменение одного из оптических фононов в  $YBa_2Cu_3O_7$  и (справа) при переходе в сверхпроводящее состояние. Линии соединяют экспериментальные точки.

Важным представляется то обстоятельство, что наблюдаемые эффекты, несомненно связанные с электрон-фононным взаимодействием, сосредоточены в достаточно ограниченной области фазового пространства, то есть интегрально они затрагивают гораздо меньше состояний, чем это наблюдалось для сверхпроводников БКШ с меньшими температурами сверхпроводящего перехода.

С другой стороны, как уже отмечалось выше, форма и амплитуда изменения частот ветви  $\Delta_1$  в La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> практически не отличается от этой же ветви в несверхпроводящем La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [A6,A7], причем ветвь  $\Sigma_1$  также выглядит в значительно в большей степени модифицированной за счет электрон-фононного взаимодействия по типу [447] в La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, чем в La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. По этим и некоторым другим нашим данным получается, что эффекты электрон-фононного взаимодействия в «несверхпроводящем»
$La_2NiO_4$  оказываются более сильными, чем в сверхпроводящем  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Эти наблюдения свидетельствуют о незначительной роли электрон-фононных эффектов в формировании межатомного силового взаимодействия в сверхпроводящих купратах.

В семействе YBCO возможное влияние электрон-фононного взаимодействия и ангармонизма колебаний кристаллической решетки представляется еще слабее, чем в LaSCO [A16], поскольку, в частности, известные из структурных данных среднеквадратичные смещения атомов достаточно хорошо описываются моделью гармонических колебаний решетки. Кроме того, поиск возможной реакции фононных частот на переход в сверхпроводящее состояние хотя действительно и выявил некоторый эффект для колебаний типа Ag, поляризованных перпендикулярно плоскостям, однако его величина оказалась очень маленькой – порядка 1%, Рисунок 57, и порядка 0.4% для моды A<sub>u</sub>, тогда как наблюдаемые изменения энергии и ширины фононов при сверхпроводящем переходе, например, в Nb<sub>3</sub>Sn [56] или в простых металлах [450], существенно, на порядок, более значительны. При этом наиболее ожидаемые эффекты для фононов типа В<sub>и</sub>, поляризованных в базисной плоскости, оказались неизмеримыми в пределах экспериментальной погрешности [А16].

Для сравнения эффектов электрон-фононного взаимодействия мы исследовали другой оксидный, немагнитный, сверхпроводник с октаэдрической кислородной координацией Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> (структура перовскита) со сравнительно высокой  $T_c \sim 26$  K [A18,A23,A26], но который по ряду признаков относится к сверхпроводникам с существенным электрон-фононным механизмом [451,452]. В этом соединении нами были обнаружены сильные аномалии высокочастотных колебаний с изменением длин связей Bi-O, причем самое сильное смягчение по отношению к несверхпроводящему аналогу с малым содержанием калия наблюдалось также, как и в случае La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, для волнового вектора (0.5 0 0), Рисунок 58. Однако как величина эффекта, так и его глобальное распространение на другие области обратного пространства, вместе с серьезными трудностями описания измеренных кривых дисперсии фононов в рамках аналогичной модели динами решетки, указывает на существенно более сильные эффекты электрон-фононного взаимодействия в случае Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> по сравнению с купратами.



Рисунок 58. Высокочастотные кривые дисперсии фононов в  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  в направлениях высокой симметрии кубической решетки (точки) [A26]. Слева: ветви, начинающиеся в ферроэлектрической моде при **q**=0; сплошные линии – модельный расчет, пунктиром показана дисперсия фононов без учета экранировки свободными зарядами. Справа – кривые дисперсии колебаний с изменением длины связей Bi-O; открытые символы – аналогичные кривые для несверхпроводящего соединения  $Ba_{0.98}K_{0.02}BiO_3$ . Линии соединяют экспериментальные точки. В центре – смещения ионов при колебаниях в ферроэлектрической моде при **q**=0, а также для точек X, M и R на границах зоны Бриллюэна.

По результатам этой серии работ можно сделать вывод, что несмотря на ряд обнаруженных изменений кривых дисперсии фононов и некоторых аномалий, связанных с введением электронов проводимости в материнские фазы сверхпроводящих соединений  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, не имеется экспериментально обоснованных оснований считать, что определяющую роль в формировании сверхпроводимости в этих соединениях играет спектр фононных возбуждений решетки, в отличие от обычных сверхпроводников, описываемых моделью БКШ. В то же время полностью исключить вклад И участие фононной подсистемы В сверхпроводимости необычных сверхпроводников только на основании проведенных измерений нельзя.

#### 2.3 Кривые дисперсии фононов в соединениях Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

Определение полного спектра колебаний кристаллической решетки материнских фаз электронно-допированных сверхпроводников  $Nd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$  [A8,A11,A12,A13,A14, A16,A25] было осложнено магнитным вкладом от рассеяния на уровнях кристаллического поля (crystal electric field, CEF) редкоземельных ионов [453],

особенно при низких температурах. Тем не менее все 21 кривые дисперсии с направлениях высокой симметрии тетрагональных решеток были измерены для обоих соединений, Рисунок 59. Они оказались в высокой степени подобными, как это и ожидалось из-за близких кристаллических структур, ионных масс и электронных спектров.

Измеренные спектры колебаний  $Nd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$ , также, как и с случае  $La_2CuO_4$  и  $YBa_2Cu_3O_6$ , хорошо описываются комбинированной оболочечной моделью динамики решетки с ионными связями, причем описание здесь достигается даже с меньшим числом параметров, соответствующих только ближайшим связям металл-кислород и кислород-кислород плюс Cu–P3M.



Рисунок 59. Слева и в центре: все расчетные и измеренные при комнатной температуре кривые дисперсии фононов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Справа вверху: некоторые ветви, имеющие компоненты векторов поляризации колебаний, соответствующих ротационной моде, а также уровни кристаллического электрического поля (CEF), попадающие в показанное спектральное «окно». Справа внизу: температурная зависимость спектрального веса (частоты фононов) ротационной моды в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Линии соединяют экспериментальные точки.

Измеренные фононные спектры проявляют еще даже мене выраженное аномальное поведение, чем спектры La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> или YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, что, очевидно, связано со стабильностью кристаллических структур Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, которые остаются тетрагональными во всем интервале температур, в отличие от La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Некоторые аномалии тем не менее были выявлены, например, для одной из ветвей спектра  $Nd_2CuO_4$ , помеченной символом ROT на Рисунке 59. Эта ветвь соответствует векторам смещений, характерным для согласованных вращательных движений кислородных квадратов вокруг ионов меди в плоскости, которые аномально велики в этой кристаллической структуре, причем тенденция к неустойчивости увеличивается с уменьшением ионного радиуса РЗМ [A20]. Частота этих колебаний уменьшается при уменьшении температуры, как показано на Рисунке 59, что свидетельствует о приближении к нестабильности кристаллической решетки по отношению к такому типу смещений [A14]. Эта ветвь спектра колебаний отличается аномальным «падением» частоты при движении от центра зоны Бриллюэна к границе зоны: согласно векторам поляризации фононов она начинается при ~9 ТГц в центре зоны q=0 и уменьшается до <3 ТГц на границе зоны  $q = (0.5 \ 0.5 \ 0)$ , как показано на Рисунке 60, где представлены только отдельные ветви спектра симметрии  $\Sigma_3$ , и показаны согласованные смещения ионов кислорода при колебаниях, соответствующих ротационной моде.

Наибольшие отличия спектра  $Pr_2CuO_4$  концентрируются вокруг фононных мод  $B_u$  и  $B_g$  (Рисунок 60), которые также имеют и аномальную температурную зависимость. Эти колебания соответствуют так называемому динамическому «короблению» плоскостей  $CuO_2$  [A16,A25], которое, по-видимому, характерно только для  $Pr_2CuO_4$  из-за особо короткой связи Pr-O [A25]. Отклонения в сторону уменьшения частоты колебаний при уменьшении температуры несколько усиливаются при смещении к границе зоны в направлении [001] (точка Z), когда происходит смешивание кислородных колебаний, характерных для этих мод  $B_u$  и  $B_g$  [A16,A25].

В заключение этого раздела отметим, что результаты расчетов динамики решетки Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> были использованы для выделения парциального спектра колебаний только ионов меди, который хорошо согласуется [454] со спектром, который был определен нами экспериментально в работе [A41] за счет использования изотопного контраста или разной рассеивающей способности нейтронного излучения различными изотопами меди.



Рисунок 60. Слева: кривые дисперсии симметрии  $\Sigma_3$  в направлении [110] в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Линии соединяют экспериментальные точки, пунктир – поведение ротационной моды при отсутствии запрета на пересечение ветвей одинаковой симметрии (anti-crossing). В центре: характерные смещения ионов кислорода вокруг ионов меди. Справа вверху: кривые дисперсии фононов в направлениях [100] и [001] в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> в области наиболее заметных отличий спектров колебаний обоих соединений; справа внизу: аномальное температурное изменение интенсивности рассеяния для фононов симметрии B<sub>u</sub> и B<sub>g</sub> в центре зоны Бриллюэна Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. На вставке показаны смещения ионов кислорода в этих нормальных колебаниях кристаллической решетки.

В результате проведенных работ были измерены фононные спектры целой группы новых сверхпроводящих соединений со сложными кристаллическими решетками:  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>. Установлено наличие определенных аномалий в спектрах, связанных с электрон-фононным взаимодействием при введении свободных зарядов, в частности, для самых высокочастотных ветвей спектра с векторами поляризации, соответствующими изменению длины связей медькислород (bond-stretching modes). С другой стороны, вся совокупность данных и сравнение с другими сверхпроводящими или аналогичными несверхпроводящими материалами указывают на то, что наблюдаемые эффекты не дают оснований для вывода об определяющей роли электрон-фононного механизма связи в формировании явления сверхпроводимости в соединениях на основе меди. Ценность проведенных

работ заключается также в том, что был понят характер основных межатомных взаимодействий (преимущественно ионные связи с экранированием свободными электронами для легированных составов), а также появилось представление о том, что можно считать нормальным или аномальным поведением динамики кристаллической решетки этих сложных в структурном отношении материалов. В частности, была построена оболочечная модель «переносимого потенциала взаимодействий» (transferable interatomic potential model) [455], которая впоследствии успешно применялась для анализа фононных спектров не только купратов, но и многих сложных оксидов, включая манганиты, мульти-ферроики и другие.

В этой Главе представлены основные результаты работ, изложенные в 18 публикациях из списка публикаций автора: А15,А22,А27-А37,А44,А48,А52,А54,А58. Исследования основываются на измерении магнитного рассеяния нейтронов, связанного со взаимодействием магнитного момента нейтрона и магнитных моментов неспаренных электронных оболочек магнитно-активных ионов, входящих в состав изучаемых соединений. Как показано в Главе 1, интенсивность магнитного рассеяния нейтронов определяется мнимой (диссипативной) частью магнитной восприимчивости χ"(Q, ω), зависящей от волнового вектора Q и энергии  $h\omega$  магнитных возбуждений, которые контролируются в нейтрон-спектроскопическом эксперименте. При нулевой переданной энергии  $h\omega = 0$  определяется статический вклад в рассеяние, соответствующий упорядоченным Флуктуации упорядоченных магнитным моментам. или неупорядоченных магнитных моментов на различных конечных временных масштабах соответствуют неупругому каналу рассеяния. Функцию χ"(Q, ω) часто называют спектральной плотностью магнитных возбуждений, различные интегралы о этой функции можно связать с некоторыми (макроскопическими) характеристиками, получаемыми другими экспериментальными методами.

#### 3.1 Магнитные фазовые переходы и роль вклада редкоземельных элементов

Магнитные структуры купратных сверхпроводников характеризуются сильным обменным взаимодействием *J* антиферромагнитного (AFM) типа между ионами меди в плоскостях CuO<sub>2</sub>, которые превышают 100 мэВ или 1000 К во всех исследованных нами соединениях. Мы провели систематическое исследование величины этого взаимодействия в различных материалах стехиометрического состава путем измерения скорости распространения спиновых волн (магнонов) в базисной плоскости решетки методом неупругого рассеяния нейтронов в одинаковых экспериментальных условиях

[A31]. Измерения осложняются большой величиной измеряемой скорости и необходимостью измерения дисперсии магнонов при высоких переданных энергиях. При этом слабые взаимодействия и анизотропии не оказывают влияния на измеряемые спектры. На Рисунке 61 показаны примеры определения максимумов, соответствующих распространению спиновых в двух противоположных направлениях от двумерного магнитного вектора  $Q_{AF} = (0.5, 0.5)$ . При измерениях были подобраны специальные условия для оптимальной ориентации экспериментального разрешения таким образом, чтобы было легче и надежнее различить обе компоненты рассеяния [456,457].



Рисунок 61. Слева – примеры сканирований при фиксированной энергии через магнитный стержень для разных соединений. Расщепление максимума на два при заданной энергии возможно при меньшей величине обменного интеграла или при лучшем экспериментальном разрешении по импульсу. В центре – линейное приближение для определения скорости спиновых волн. Справа – обменный интеграл для антиферромагнитного взаимодействия спинов ионов меди в плоскости в зависимости от расстояния между этими ионами.

Скорость спиновых волн в направлении [110] связана в обменным интегралом взаимодействия между ближайшими ионами соотношением

$$v = 2S\sqrt{2}Z_c Ja$$
где S=1/2 – спин ионов меди, J –

Интегральная по двумерной зоне Бриллюэна интенсивность рассеяния  $\chi''_{2D}$  была откалибрована по интенсивности акустических фононов, как описано в Главе 1. Для всех соединений, в исследованном диапазоне энергий до 100 мэВ, она оказалась примерно в три раза меньше, чем могло бы ожидаться для классических спиновых волн:

$$\chi_{2D}^{\prime\prime}(SpinWave) = \frac{S(g\mu_B)^2}{2J} \approx \frac{\mu_B^2}{J} \sim 7 - 10 \ \mu_B^2/eV$$

153

в зависимости от соединения и характерного для него обменного интеграла. Это уменьшение интенсивности связано с квантовыми поправками, уменьшающими величину спина и саму восприимчивость [A31]. С другой стороны, при самых высоких энергиях (>200 мэВ) интенсивность рассеяния в окрестности магнитного волнового вектора в  $Pr_2CuO_4$  подавляется еще в большей степени [A48]. Подобные измерения особенно трудны из-за предельно низких интенсивностей рассеяния и более надежные оценки в этой области энергий нам сделать не удалось.

При таком сильном обменном взаимодействии между ближайшими соседними спинами ионов меди другие типы взаимодействий оказываются сравнительно слабыми, даже между сравнительно близко расположенными сдвоенными слоями в  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , которое составляет примерно 0.1 *J*. Взаимодействия же между гораздо более удаленными слоями в однослойных купратах еще слабее. Тем не менее именно они, наряду с возможными анизотропными взаимодействиями, определяют наблюдаемый трехмерный магнитный порядок, т.е. согласованную ориентацию магнитных моментов (спинов) по отношению к кристаллической решетке не только внутри одного слоя, но и в соседних слоях CuO<sub>2</sub>.

Межплоскостной порядок спинов ионов меди может отличаться в разных структурах, например, хорошо известны два типа ориентаций моментов, характерных для магнитных структур La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, показанных на Рисунке 62. В обоих случаях моменты меди направлены в плоскости, в направлении кратчайшей связи Cu-O, отличие состоит во взаимной ориентации спинов соседних слоев. Магнитная структура типа La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> отличается, например, полным отсутствием магнитного отражения ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0), которое разрешено в структуре La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

В Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> реализуются обе эти структуры, причем если в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ниже  $T_N = 247$  K до самых низких температур стабильна только структура типа La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, то в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и имеют место два спин-реориентационных перехода (Рисунок 62), так что ниже  $T_N = 243$  K реализуется также структура типа La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, которая при T<sub>1</sub> = 76 K переходит в структуру типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, которая в свою очередь возвращается опять в структуру типа La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> при T<sub>2</sub> = 30 K.



Рисунок 62. Кристаллическая решетка  $Nd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$  (слева, а) с магнитными структурами типа  $La_2NiO_4$  и  $La_2CuO_4$  (слева, b). Стрелками указаны направления локализованных магнитных моментов на ионах меди. Справа показано изменение интенсивности Брэгговских отражений ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0) и ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  1), изменяющихся при фазовых переходах из одной магнитной структуры в другую в  $Nd_2CuO_4$ .

В наших экспериментах мы исследовали как упругое рассеяние (магнитная структура), так и низкоэнергетическое неупругое рассеяние (квазиупругое, то есть центрированное на энергии  $h\omega = 0$  с конечной шириной энергетического распределения) [A29,A32], которое характеризует флуктуации параметра порядка или упорядоченного магнитного момента. Температурная зависимость интенсивности упругого и квазиупругого рассеяния нейтронов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> представлена на Рисунке 63.

Магнитные Брэгговские пики возникают ниже температуры Неелевского (L.Néel) упорядочения медных спинов и изменяются в зависимости от наличия других магнитных переходов внутри упорядоченной фазы. При измерениях на «магнитном стержне» ( $0.5 \ 0.5 \ Q_L$ ), где энергия спиновых флуктуаций минимальна (Глава 1), вне зоны магнитных структурных пиков ( $Q_L$ =2.25) наблюдается более слабая интенсивность, связанная с рассеянием на флуктуациях магнитных моментов. Температурная зависимость флуктуаций в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> практически совпадает с La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, как показано на Рисунке 63. Очевидно, что эти флуктуации связаны с медной подсистемой, также, как и пики при температурах спин-реориентационных переходов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

В случае Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> наблюдается дополнительная интенсивность как на магнитном стержне, так и вне него. Эта более сложная картина связана с добавочным рассеянием



Рисунок 63. Интенсивность Брэгговских отражений ниже температуры антиферромагнитного упорядочения  $T_N$  в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (a,b) и интенсивность (квази-) упругого рассеяния на магнитных флуктуациях (c,d). Штриховой линией на c) показано примерное поведение двумерной компоненты магнитного сигнала, связанной с магнитными моментами ионов Nd. Справа – интенсивность рассеяния на флуктуациях моментов на ионах меди в La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> в координатах приведенной температуры.

двух типов, как показано на Рисунке 64, которое происходит из-за наличия магнитных моментов на ионах Nd. Одна из этих двух компонент статична (наблюдаемая ширина сигнала с гауссовским распределением много меньше энергетического разрешения составлявшего около 0.2 мэВ) эксперимента, И имеет явный двумерный антиферромагнитный характер, так как наблюдается только на магнитном стержне (Рисунки 63-с 64). Другая, квази-упругая компонента с И шириной больше энергетического разрешения и лоренцевской формой спектрального распределения, существует при всех переданных импульсах, Рисунок 64. Эта вторая составляющая дополнительной магнитной интенсивности при понижении температуры ниже ~40 К проявляет синусоидальную зависимость от компоненты волнового вектора, перпендикулярной базисной плоскости, с периодом, соответствующим расстоянию между ближайшими слоями Nd, и с интенсивностью модуляции, резко нарастающей при понижении температуры, как видно из Рисунка 64.

Интерпретация этих двух типов рассеяния связана как с наличием статической



магнетизации медной подрешетки, так и с эволюцией магнитных моментов ионов Nd.

Рисунок 64. Флуктуации моментов на ионах Nd. Слева: а) и b) лоренцевская компонента квази-упругого рассеяния при T = 59 K (штриховые линии) вне магнитного стержня с интенсивностью, увеличивающейся при меньших переданных волновых векторах из-за импульсной зависимости форм-фактора магнитного рассеяния; ограниченный энергетическим разрешением упругий пик (пунктир) связан с обычным упругим некогерентным рассеянием, не имеющим отношения к обсуждаемым магнитным явлениям; с) то же, на магнитном стержне; на вставке показан чисто магнитный сигнал (некогерентная составляющая вычтена), состоящий из двух компонент – узкой квази-двумерной, которая подавляется ниже 40 K, и более широкой лоренцевской, коррелированной с периодом, определяющимся расстоянием между соседними слоями ионов Nd в направлении тетрагональной оси. Справа: Синусоидальная модуляция лоренцевской компоненты, измеренная на волновом векторе  $q = (0.1 \ 0.1 \ Q_L)$  как функция  $Q_L$  при фиксированной переданной энергии  $h\omega = 0.25$  мэВ (стрелка на панели с) слева, в области только лоренцевского сигнала) и температурная зависимость амплитуды этой модуляции.

Выше температуры упорядочения медных спинов магнитные моменты Nd некоррелированы, переход в упорядоченную фазу создает подмагничивающее поле на ионах Nd, так что часть всего момента поляризуется в плоскости медных моментов, что дает сигнал, показанный штриховой линией на Рисунке 63-с. При понижении температуры ниже примерно 40 К взаимодействие между соседними плоскостями ионов Nd приводит к появлению «трехмерных» корреляций перпендикулярно плоскостям, вдоль тетрагональной оси решетки, с периодом, соответствующим расстоянию между

156

ближайшими слоями Nd, Рисунок 64. Отметим, что эта компонента, как и обычное некогерентное рассеяние, была вычтена из полной интенсивности на магнитном стержне при получении Рисунка 63-с. При этом возникшая ниже  $T_N$  квази-двумерная компонента подавляется ниже 40 K, что приводит к уменьшению интенсивности флуктуаций на «магнитном стержне», Рисунок 63-с, хотя более точно установить температуру исчезновения двумерного сигнала довольно трудно из-за сильного рассеяния на флуктуациях магнитных моментов меди в этой области температур. Наличие небольшого упорядоченного момента на ионах Nd ниже 40 K также подтверждается экспериментами по магнитному рассеянию рентгеновских лучей [458].

Более сложное поведение AFM-упорядоченных фаз и его различие для Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> может быть объяснено наличием редкоземельных ионов Nd и Pr, которые также проявляют свои специфические магнитные свойства. Существенная разница между заключается в природе основного состояния трехвалентного иона в НИМИ кристаллическом электрическом поле: Nd<sup>3+</sup> имеет полуцелый общий момент J=9/2 (так называемый «Крамерсовкий» ион (Н.А.Кramers, 1930), уровни которого будут по крайней мере двукратно вырожденными вне присутствия магнитного плоя), a Pr<sup>3+</sup> имеет целый момент J=4, основное состояние которого в кристаллическом поле Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> является немагнитным синглетом (небольшой магнитный момент на ионе Pr может появиться из-за примеси высших мультиплетов). Уровни кристаллического поля в этих соединениях дают существенное рассеяние нейтронов при энергиях около 20 мэВ и выше [А28], что существенно затрудняет измерения динамики кристаллической решетки (Глава 2) и магнитной динамики, связанной с упорядоченными моментами. С другой стороны, магнитные анизотропии и другие слабые взаимодействия проявляются при более низких энергиях, что позволяет их определение в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Этому же способствует и то обстоятельство, что магнитные возбуждения оказываются плохо определены в области самых высоких энергий [А48], тогда как в информативной низкоэнергетической части спектра спиновые возбуждения как медной, так и редкоземельной подсистем определены достаточно хорошо.

Различие наблюдаемого поведения  $Nd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$  можно связать как раз с разными магнитными свойствами входящих в их состав ионов P3M. При переходе в

157

АFМ-упорядоченную фазу ниже T<sub>N</sub> магнитные моменты меди создают магнитное поле на ионах РЗМ, которое становится практически не зависящим от температуры при T < ~100 K, когда магнитные моменты меди практически достигают максимального насыщения. Это поле приводит к расщеплению нижнего Крамерсова дублета иона Nd<sup>3+</sup> на ~0.3 мэВ или ~3 К, и, соответственно, появлению на нем магнитного момента, который выше этой температуры следует зависимости  $\mu_{Nd} \sim 1/T$  из-за соответствующего изменения заселенности подуровней дублета. Величина момента насыщения  $\mu_{Nd} \sim 1.3 \ \mu_B$ существенно выше, чем момент на ионах  $Pr^{3+}$   $\mu_{Pr} \sim 0.08 \ \mu_{B}$ , который к тому же практически на зависит от температуры при T < 100K. Эти моменты коррелированы в плоскости также, как и моменты ионов меди, то есть соответствующая интенсивность рассеяния концентрируется на «магнитном стержне»  $Q = (0.5 \ 0.5 \ Q_L)$ . При понижении температуры ниже примерно 40 К взаимодействие между соседними плоскостями ионов Nd приводит к появлению корреляций перпендикулярно плоскостям и квази-двумерная компонента подавляется, что приводит к уменьшению интенсивности флуктуаций на «магнитном стержне», как было сказано выше, Рисунки 63-с и 64. Иначе говоря, бо́льшая величина момента на ионе Nd и его более резкая температурная зависимость составляют существенное отличие от подобных магнитных свойств ионов Pr и определяют особенности магнитных структур и динамики этих соединений.

#### 3.2 Динамика магнитных моментов Nd в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

Наличие упорядоченных моментов на ионах Nd при низких температурах должно приводить к появлению согласованных флуктуаций или спиновых волн на масштабе энергий ниже 1 мэВ, как это следует из предыдущего раздела. Подобные возбуждения были действительно обнаружены в наших экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [A27,A30,A35,A44] в условиях предельно высокого доступного энергетического разрешения. Аналогичные исследования соединения  $Pr_2CuO_4$  показали отсутствие таких возбуждений.

Первоначально эксперименты в плоскости, заданной векторами обратной решетки (1,0,0) и (0,0,1), позволяющей измерять возбуждения с векторами (Q<sub>H</sub>,Q<sub>H</sub>,Q<sub>L</sub>), показали наличие по крайней мере 4-х отдельных ветвей спектра при температуре 1.5 K,

Рисунок 65. При этом хорошо определенные пики при низких температурах довольно быстро «расплывались» по мере увеличения температуры уже выше 5 К, Рисунок 65, так что температура действительного упорядочения магнитных моментов на ионах Nd [459] может быть на порядок ниже температуры появления корреляции между их структурными слоями, описанной в предыдущем разделе.



Рисунок 65. Динамика упорядоченных моментов на ионах Nd. Слева вверху: дисперсия четырех зарегистрированных ветвей в плоскости (H H L) в частотных единицах: 1 THz = 4.1357 meV.В центре: температурные изменения интенсивности самого низкочастотного пика в точке (0.5 0.5 1.5); для возможности сравнения измеренная интенсивность разделена на фактор заселенности  $(1-exp(-h\omega/k_BT))$ , который существенно зависит от температуры и энергии в представленном диапазоне изменений. Справа: измерения с энергетическим разрешением ~0.05 мэВ в плоскости (H 0 L), где наблюдаются по крайней мере 6 различных пиков интенсивности рассеяния; в верхней части – расчет с учетом псевдодипольных сил. Внизу: пространственное расположение локализованных моментов Nd в кристаллической решетке с указанием связей между различными моментами Nd, использованными в расчетах.

Динамика упорядоченных моментов ионов Nd при низких температурах анализировалась в модели Гейзенберговских взаимодействий [460,461], в которой было предсказана совокупность из 8 специфических ветвей магнитного спектра в области низких энергий до 1 мэВ. Особенностью этой модели является факт существенного вырождения ветвей вдоль одного из направлений вдоль границы зоны Бриллюэна, а именно для всех векторов между точками A (0.500) и M (0.500.5) модель предсказывает наличие только двух отличающихся по энергии ветвей или 4-х кратное вырождение всех восьми ветвей. Для проверки значимости этой модели мы провели исследования магнитной динамики Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> при температуре T=0.5 K [A35,A44], результаты которых частично представлены на Рисунке 65.

Оказалось, что в этом направлении А-М при всех волновых векторах наблюдаются по крайней мере шесть различных разрешенных по энергии ветвей, то есть модели, учитывающие взаимодействия только Гейзенберговского типа не могут правильно описать магнитную динамику моментов РЗМ. Мы попытались изменить схему взаимодействий между ионами Nd (Рисунок 65), добавив псевдо-дипольные обменные силы, которые оказались существенным ингредиентом для объяснения магнитной структуры и магнитных переходов в подсистеме медных спинов  $Nd_2CuO_4$  и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, как показано в следующем разделе данной главы. Действительно, наши расчеты показали, что псевдо-дипольные взаимодействия между ионами неодима в соседних плоскостях помогают снять 4-х кратное вырождение, понизив его до 2кратного, Рисунок 65, однако этого недостаточно для объяснения измеренных спектров. Другая возможность связана с локальным понижением симметрии из-за близости к неустойчивости по отношению к специфическому согласованному вращению кислородных квадратов в плоскости, как это было установлено в наших работах по изучению динамики кристаллической решетки Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Глава 2. Так или иначе, очевидно, что надо еще более усложнить использованную модель меж-спиновых взаимодействий. Эти возможности, по сути, остались до конца не исследованными и их анализ требует дополнительных экспериментальных и расчетных усилий.

#### 3.3 Низкочастотная магнитная динамика спиновых моментов меди и псевдо-дипольные взаимодействия

Динамика подрешетки спинов меди представляет собой наибольший интерес для анализа взаимосвязи магнитных взаимодействий и сверхпроводимости. Она была изучена нами в широком интервале температур для обоих соединений Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [A15,A22,A33,A34,A36,A37]. Измерения неупругого рассеяния нейтронов проводились в основном в области низких энергий на магнитном стержне  $Q=(0.5\ 0.5\ Q_L)$ , где наиболее полно проявляются эффекты анизотропии взаимодействий между магнитными моментами.

В квази-двумерной системе спинов меди щель для компоненты флуктуаций «вне

плоскости» связывается с анизотропией Гейзенберговских взаимодействий, то есть некоторым различием для диагональных компонент общего тензора взаимодействий (Глава 1). Для того, чтобы спины «выбрали» преимущественное направление в плоскости, нужно анизотропное взаимодействие в плоскости, которое и может привести к ненулевой щели для флуктуаций «в плоскости». Трехмерные структуры типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> или La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (Рисунок 61) стабилизируются взаимодействием между слоями CuO<sub>2</sub>.

161

В спектрах обоих соединений были обнаружены энергетические щели для поляризации спиновых флуктуаций «вне плоскости» (out-of-plane) и «в плоскости» (in-plane), однако их величины, дисперсия вдоль магнитного стержня и температурные зависимости оказались существенно разными.

На Рисунке 66 показаны результаты для  $Nd_2CuO_4$ . При сканированиях поперек магнитного стержня при фиксированной энергии видно, что отсутствующий магнитный сигнал при самых низких, энергиях начинает появляться при смещении энергии выше щели. Дисперсию спиновых волн с двумя противоположными направлениями в плоскости не удается разрешить при таких низких энергиях и наблюдается один максимум, центрированный на магнитном стержне (сравнить с Рисунком 61).

В энергетической зависимости интенсивности наблюдаются 2 «ступеньки», каждая из которых соответствует одной из щелей спектра, связанных с флуктуациями магнитных моментов в плоскости (in-plane, IP) или вне плоскости (out-of-plane, OP). Идентификация того или иного типа флуктуаций возможна по зависимости интенсивности от компоненты волнового вектора Q<sub>L</sub> вдоль «магнитного стержня». С учетом ориентации спинов меди в плоскости и углового фактора в зависимости интенсивности неупругого магнитного рассеяния (Глава 1), интенсивность флуктуаций в плоскости должна сохраняться при больших значениях Q<sub>L</sub> (с учетом магнитного формфактора ионов меди), а флуктуации вне плоскости должны затухать. Это позволило нам идентифицировать меньшую щель, как соответствующую возникновению флуктуаций «в плоскости» ( $\Delta_{IP}$ ), а большую – флуктуаций «вне плоскости» ( $\Delta_{OP}$ ). Величины щелей в пределах экспериментальной точности не зависят от компоненты волнового вектора QL вдоль магнитного стержня, вместе с тем обе щели в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> существенно Оказалось, что температурная увеличиваются при понижении температуры. зависимость квадратов обеих щелей в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> может быть хорошо аппроксимирована в предположении 1/Т-зависимости магнитного момента ионов Nd, как показано на

Рисунке 66. При этом предполагалось, что момент на ионах Nd возникает при расщеплении Крамерсовского дублета основного состояния иона в кристаллическом поле при наложении магнитного поля, наведенного упорядоченными моментами меди.



Рисунок 66. Энергетические щели в спектре магнитных флуктуаций Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ниже температуры упорядочения. Слева вверху: интенсивность рассеяния нейтронов при сканировании поперек «магнитного стержня» при некоторых фиксированных энергиях; слева внизу – энергетическая зависимость интенсивности рассеяния на магнитном стержне вместе с фоном и после вычитания фона (полные символы соответствуют уровню фона, определенному из поперечных сканирований, открытые символы с большей статистической ошибкой определены по отдельным точкам рядом с «магнитным стержнем»). Справа: температурная зависимость обеих щелей; вверху – в линейном масштабе, внизу – эти же данные, представленные в виде зависимости квадратов щелей от обратной температуры (1/T), позволяют наглядно представить пропорциональность магнитным моментам на ионах Nd при подобранном масштабировании (сплошные линии – расчет момента по расщеплению Крамерсовского дублета в магнитном поле, пунктир – аппроксимация линейной зависимости от обратной температуры). Температура упорядочения моментов меди  $T_N$  показана стрелкой на нижнем графике.

В условиях насыщенных моментов меди наведенный таким образом момент неодима будет следовать зависимости ~1/T, переходя в насыщение при температурах

ниже энергии расщепления (~3 К). Соответственно, магнитное поле, создаваемое моментами неодима, будет действовать, как источник анизотропии для моментов меди, что в этом случае должно обусловить пропорциональность квадрата щели и магнитного поля анизотропии. Хорошее совпадение температурных зависимостей на Рисунке 66 позволяет сделать вывод об эффективном магнитном поле, очевидно обменной природы, создаваемом наведенными моментами неодима на ионах меди.

163

Величины щелей оказались несколько меньшими по величине и сравнительно слабо зависящими от температуры в  $Pr_2CuO_4$  по сравнению с  $Nd_2CuO_4$ , Рисунок 67. Также, как и в  $Nd_2CuO_4$ , по импульсной зависимости интенсивностей меньшая щель отождествлена с появлением флуктуаций в плоскости (in-plane, IP), а большая – с появлением флуктуаций вне плоскости (out-of-plane, OP).



Рисунок 67. Энергетические зависимости интенсивности рассеяния нейтронов в  $Pr_2CuO_4$ . Слева: при низкой температуре – полная и фоновая интенсивность, а также их разность дающая магнитный вклад на «магнитном стержне», внизу (полные символы соответствуют уровню фона, определенному из поперечных сканирований, открытые символы с большей статистической ошибкой определены по отдельным точкам рядом с «магнитным стержнем»). В центре – то же, для двух волновых векторов в центре магнитной зоны ( $Q_L=1$ ) и на ее границе ( $Q_L=0.5$ ) при более высокой температуре. Справа: импульсная зависимость магнитной интенсивности; уровни, соответствующие полной интенсивности одного типа (IP или OP) показаны штриховыми линиями. Возрастание интенсивности со стороны высоких энергий связано со вкладом интенсивных линий магнитного рассеяния на уровнях основного мультиплета ионов РЗМ, расщепленных кристаллическим электрическим полем [A28].

Если энергия щели флуктуаций «вне плоскости» в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> не проявляет дисперсии, также, как и в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, то для низкоэнергетической щели, соответствующей

анизотропии «в плоскости», была обнаружена дисперсия: интенсивность магнитного рассеяния не обращается в ноль в центре магнитной зоны в измерениях со стандартным энергетическим разрешением, приведенным на Рисунке 67.

Было естественно предположить, что различие поведения этих двух систем с разными ионами P3M связано с незначительным вкладом магнитного момента на ионах Pr, в отличие от Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, в котором анизотропия, связанная с моментом Nd, достаточно велика, и она маскирует и делает неизмеримыми более слабые эффекты взаимодействий спинов меди. Мы провели более детальное изучение дисперсии этих флуктуаций «в плоскости» с повышенным экспериментальным разрешением [A34]. Оказалось, что "in-plane" флуктуации в  $Pr_2CuO_4$  отделены в центре зоны энергетической щелью действительно существенно меньшего размера, ~ 0.5 мэВ, чем в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Рисунок 68.



Рисунок 68. Слева: интенсивность магнитного рассеяния (фон вычтен) в центре магнитной зоны, демонстрирующая наличие щели (вверху) и поперечные сканирования магнитного стержня с конечной интенсивностью при самых низких энергиях (внизу); для описания наблюдаемого изменения интенсивности при T=18 K (сплошная линия) необходимо было ввести конечное время жизни этих возбуждений. В центре: двухступенчатая форма энергетической зависимости между центром и границей зоны (вверху) и схематическое изображение спектрального распределения при наличии двух ветвей с резкой дисперсией в плоскости в условиях сравнительно более широкого экспериментального разрешения по импульсу (внизу). Справа: дисперсия вдоль магнитного «стержня» двух компонент магнитных спектров в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> с поляризаций «вне плоскости» и «в плоскости».

При промежуточных волновых векторах, между центром и границей зоны, интенсивность рассеяния обнаруживает две «ступеньки», обе относящиеся к

флуктуациям «в плоскости».

Для описания наблюдаемых трехмерных магнитных структур и спектров магнитных флуктуаций модели, основывающиеся на Гейзенберговском взаимодействии ближайших - и не только - соседних спинов на ионах меди оказываются бессильными из-за взаимного погасания Гейзенберговских взаимодействий между спинами меди в соседних слоях из-за строгой тетрагональной кристаллической структуры Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Нами было предложено согласующееся с экспериментами описание динамики магнитных моментов меди на основе короткодействующего псевдо-дипольного взаимодействия [А34], Глава 1. Теория позволяет описать наблюдаемые зависимости энергии «in-plane» щели  $\Delta_{IP}$  и интенсивности нейтронного рассеяния от волнового «магнитного стержня» в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, а также вектора вдоль наличие спинреориентационных переходов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, равно как и наблюдаемые температурные зависимости энергетических щелей магнитного спектра обоих соединений.

Энергетическая щель в плоскости возникает в результате добавки к энергии основного состояния за счет квантового эффекта - так называемого «нулевого движения» (zero-point motion), аналогичного «нулевым колебаниям» атомов при абсолютном нуле температуры. При этом сама щель оказывается пропорциональной псевдо-дипольному взаимодействию в плоскости. Именно эти взаимодействия приводят к ориентации моментов на ионах меди в направлениях типа [100], как показано на Рисунке 61. Далее, псевдо-дипольное взаимодействие медных спинов в соседних слоях определяет дисперсию энергии щели вдоль магнитного стержня, в зависимости от компоненты волнового сектора Q<sub>L</sub> (иногда называемой также q<sub>c</sub>). Это взаимодействие также добавляется к энергии флуктуаций вне плоскости.

В теории флуктуации в плоскости расщепляются на 2 компоненты с дисперсией «в противофазе». Их можно также рассматривать как высокочастотную и низкочастотную компоненты или «акустическую» и « оптическую» ветви. Именно это расщепление приводит к появлению «двухступенчатой» структуры в интенсивности рассеяния, Рисунок 68.

На Рисунке 69 показана дисперсия двух низкоэнергетических ветвей спектра магнитных флуктуаций – оптической и акустической, определенных экспериментально. Важным для оценки качества теоретического описания является тот факт, что интенсивность рассеяния нейтронов уверенно воспроизводится в пределах

165

экспериментальной погрешности, включая зануление магнитного спектрального веса акустической ветви для волнового вектора в плоскости  $Q = (0.5 \ 0.5 \ 0)$  или  $Q_L = q_c = 0$ . Это демонстрируется сканированием вдоль «магнитного стержня» при энергии немного выше энергии "in-plane" щели с переменной интенсивностью в окрестности различных центров магнитных зон (целочисленные  $q_c$ ).



Рисунок 69. Слева: кривые дисперсии «акустических» и «оптических» магнонов в низкоэнергетической области спектра  $Pr_2CuO_4$  (вверху) и экспериментальная (слева) и рассчитанная по нашей модели (справа) зависимость магнитной интенсивности вдоль «магнитного стержня» на уровне энергии, соответствующей горизонтальной линии, пересекающей кривые дисперсии в низкоэнергетической области сразу над "in-plane" щелью (слева вверху). Справа: энергетические зависимости интенсивности магнитного рассеяния в центре магнитной зоны, показывающие наличие энергетической щели флуктуаций «в плоскости» (in-plane gap  $\Delta = \Delta_{IP}$ ) при разных температурах (вверху) и температурная зависимость этой щели в сравнении с энергией спина ½ в критическом магнитном поле, определенном по данным [333].

Разница поведения обеих щелей в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> определяется различием магнитных моментов на ионах P3M и, соответственно, значительно большей величиной

щели «в плоскости» в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> по сравнению с  $Pr_2CuO_4$ . Такая большая щель «в плоскости» практически скрывает дисперсию от межслоевого взаимодействия в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, которая хорошо видна в  $Pr_2CuO_4$ . Точно также анизотропия Гейзенберговского взаимодействия превышает межплоскостное взаимодействие и тем самым «скрывает» дисперсию щели «вне плоскости» в обоих соединениях в пределах точности эксперимента.

С точки зрения стабильности той или иной магнитной структуры в теории возникает параметр, названный Q<sub>0</sub> [A34], который определяет силу псевдо-дипольного взаимодействия между спинами меди в соседних слоях CuO<sub>2</sub>. В зависимости от знака этого параметра реализуется либо магнитная структура типа La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (Q<sub>0</sub>>0), либо структура типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Q<sub>0</sub><0). Если теперь «включить» взаимодействие, осуществляемое при участии ионов Nd, которое играет важную роль, как показывает эксперимент, то получаются два дополнительных вклада в магнитную энергию статической решетки, связанные с двумя возможными сверх-обменными траекториями (super-exchange paths). Одна проходит через один ион Nd и дает вклад типа  $-Q_1/T$ , а второй – через два иона Nd с соответствующим вкладом Q2/T2 с положительными параметрами Q<sub>1</sub> и Q<sub>2</sub>. Обратная пропорциональность температуре определяется зависимостью магнитного момента на ионах Nd. Тогда полная статическая магнитная энергия будет иметь вид

$$Q = Q_0 - \frac{Q_1}{T} + \frac{Q_2}{T^2} = Q_0(1 - \frac{T_1}{T})(1 - \frac{T_2}{T})$$

и, соответственно, Q будет изменять знак при переходе через температуры  $T_1$  и  $T_2$ , что и наблюдается экспериментально в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> при  $T_1 = 80$  K и  $T_2 = 30$  K, Рисунки 61 и 62. При этом параметры Q<sub>1</sub> и Q<sub>2</sub> малы в случае практически немагнитного иона Pr, так что спин-реориентационные переходы не реализуются.

Существенным достижением предложенного подхода стало согласованное и законченное рассмотрение зависимости энергии статической и флуктуирующей магнитной решетки в зависимости от внешнего магнитного поля [A33,A34,A37], приложенного в разных направлениях в базисной плоскости [462,463]. В теории было получено объяснение зависимости упругого (Брэгговского) рассеяния нейтронов от

магнитного поля *H*, в частности, переход от классической экспоненты  $\beta$ =0.5 в теории среднего поля к квантовой  $\beta$ =0.25 при приближении к критическому полю *H<sub>c</sub>*:  $I \sim (H_c - H)^{2\beta}$  [462], которое определяет переход в фазу с «перекинутыми» спинами (spin-flop transition) [A33,A34,A37].

С другой стороны, из теории вытекает соотношение между минимальной энергией спиновых волн  $\Delta_{IP}$ , достигаемой в центре магнитной зоны Бриллюэна (Рисунок 68), с критическим полем  $H_c$ , при котором осуществляется "spin-flop" переход:  $\Delta_{IP} = g\mu_B H_c \cong 2\mu_B H_c$  (g = 2 для свободного спина  $s=\frac{1}{2}$ ). Измеренная в наших экспериментах [A36] температурная зависимость щели хорошо согласуется с температурным поведением критического магнитного поля [333], Рисунок 69.

## 3.4 Критическая динамика спиновых моментов меди в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> в окрестности квантовой критической точки в магнитном поле

Отмеченное наличие фазового перехода и связь величины энергетической щели в спектре магнонов и критического магнитного поля предполагает наличие квантовой критической точки (quantum critical point, QCP), то есть фазового перехода при нулевой температуре за счет изменения внешнего магнитного поля. Некоторые особенности низкоэнергетической динамики системы спинов меди  $Pr_2CuO_4$  в зависимости от магнитного поля в области низких температур были изучены в наших экспериментах [A52,A54,A58].

Фазовый переход был действительно экспериментально обнаружен при  $H_c = 3.1$  T [A52], также, как и квантовые критические флуктуации одной из двух компонент параметра магнитного порядка, соответствующие изменению характера магнитной структуры с трехмерного при  $H < H_c$  на двумерный при  $H > H_c$ . Действительно, в нулевом поле магнитную структуру Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> можно представить, как совокупность двух равных компонент намагниченности или «параметров порядка»  $\mathbf{m}_1$  и  $\mathbf{m}_2$ , соответствующих двум взаимно перпендикулярным векторам магнитной структуры:  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ,  $\mathbf{m}_1 \parallel [1,-1,0]$  и  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 0)$ ,  $\mathbf{m}_2 \parallel [1,1,0]$ . Обе эти компоненты дают вклады в Брэгговское рассеяние от упорядоченной магнитной структуры на волновых векторах ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} Q_L$ ) с нечетными  $Q_L$  для  $\mathbf{m}_1$  и с четными  $Q_L$  для  $\mathbf{m}_2$ . Если теперь приложить

магнитное поле вдоль направления [1,-1,0], то оба момента антиферромагнетика будут изменяться, вращаясь к направлению перпендикулярно к полю по мере увеличения последнего (как в любом антиферромагнетике с обменной энергией взаимодействия между моментами много большей, чем энергия моментов в поле). Это будет означать уменьшение  $\mathbf{m}_1$  и увеличение  $\mathbf{m}_2$ , так что при критическом поле, равном анизотропии взаимодействия,  $\mathbf{m}_1$  обратится в ноль, и вся магнетизация будет направлена, как  $\mathbf{m}_2$ . Это будет соответствовать фазовому переходу 2-го рода в коллинеарную структуру с занулением компоненты  $\mathbf{m}_1$  параметра порядка и, соответственно, с ее флуктуациями в окрестности перехода.

На Рисунке 70 показаны результаты измерений упругого магнитного рассеяния вдоль магнитного стержня, которые показывают наличие флуктуаций в окрестности нечетных  $Q_L$  и их отсутствие при четных  $Q_L$ . Несмотря на магнитное поле выше критического определенная статическая компонента магнетизации  $\mathbf{m}_1$  сохраняется. Это может свидетельствовать о наличии небольшого отклонения (canting) направления моментов на ионах меди от «основного» направления вдоль тетрагональной оси кристаллической решетки [110] из-за возможного слабого взаимодействия, меньшего даже, чем псевдо-дипольное.

Там же представлены некоторые результаты измерений низкоэнергетической магнитной динамики и критических флуктуаций в  $Pr_2CuO_4$  в окрестности магнитной зоны с  $Q_L=1$  при изменении магнитного поля в области квантовой критической точки. Например, при увеличении поля ниже щели в нулевом поле флуктуации магнитного момента при фиксированной энергии сначала отсутствуют, затем появляются в окрестности критического поля, при котором энергия магнонов обращается в ноль и часть из них попадает в «окно» измерения, и опять исчезают при дальнейшем увеличении поля. Флуктуации параметра порядка  $\mathbf{m}_1$  или критические флуктуации при нулевой номинальной переданной энергии также усиливаются при приближении к критическому полю.



Рисунок 70. Слева: расчетные изменения энергетической щели в окрестности критического магнитного поля ( $H_c = 3.1$  Tesla при T=0) и измеренная интенсивность магнитного рассеяния при пересечении критической области по полю; стрелками на верхней панели показаны траектории сканирования по магнитному полю при двух фиксированных энергиях, показанных разными точками и линиями на нижней панели. В центре вверху: интенсивность рассеяния вдоль магнитного стержня. Справа: измерения интегральной интенсивности Брэгговского рассеяния и квантовых флуктуаций при приближении к критическому полю, линии – подгонка измеренных интенсивностей с учетом критического рассеяния (лоренцевская форма спектра) и Брэгговского рассеяния (гауссовская форма). В центре внизу - полевые зависимости интенсивности упругого рассеяния и извлеченной из ширины лоренцевских пиков корреляционной длины компоненты магнитного параметра порядка для определения критических индексов.

Было, в частности, установлено, что критический индекс, описывающий поведение корреляционной длины в направлении, параллельном магнитному полю плоскости, вблизи QCP, составляет  $v = 1.0\pm0.3$ , что также, как и индекс  $\beta = 0.22\pm0.05$  для интенсивности рассеяния, демонстрирует отличие от «классического набора» v = 0.5,  $\beta = 0.5$  и подтверждает квантовый характер фазового перехода [A54].

Исследование температурной зависимости критического рассеяния [A58] выявило дополнительный энергетический масштаб T\*~4.5 К или 0.4 мэВ, который выявляется при изменении температуры в магнитном поле вблизи критического, Рисунок 71. При удалении от критического поля температурные изменения критических флуктуаций не наблюдаются, то есть критические флуктуации как бы «замораживаются» при T>>T\* или H>>H<sub>c</sub>, оставаясь центрированными на магнитном стержне. При всех

исследованных температурах и магнитных полях энергетическая ширина флуктуаций была ограничена экспериментальным разрешением до 0.04 мэВ, что определяет нижнюю границу временного масштаба флуктуаций как ~1<sup>-10<sup>-10</sup></sup> сек.



Рисунок 71. Верхний ряд: интегральная интенсивность и ширина критического рассеяния (лоренцевская форма) и распределения критического рассеяния вдоль «магнитного стержня» в окрестности центра магнитной зоны  $Q_L$ =1 при разных температурах и магнитных полях. Нижний ряд – температурная зависимость интегральной интенсивности (синий цвет) и ширины лоренцевского распределения (зеленый цвет) при разных магнитных полях. Отмечена характерная температура T\*, при которой имеет место максимум критического рассеяния вблизи критического поля; справа внизу – температурные изменения интенсивности на отдельных волновых векторах, демонстрирующие стабильность температурных изменений в зависимости от  $Q_L$ , в пределах экспериментальной погрешности, а также нечувствительность температурного масштаба T\* к удалению от критического плоя.

Отметим определенное подобие наблюдаемых зависимостей критического рассеяния с явлением «центрального пика», известное для структурных фазовых переходов по типу «мягкой моды» [56]. Для этого требуется наличие некоторой, неизвестной нам сейчас, постулированной «медленно-релаксирующей» моды,

взаимодействующей co спиновыми волнами. В структурных переходах ee существование обусловлено ангармоническими процессами, аналогом которых могут быть взаимодействия более высокого порядка, чем билинейные, спиновые рассматриваемые в стандартной теории спиновых волн. Такие же взаимодействия высших порядков могут быть ответственны за температурное изменение анизотропной щели для флуктуаций «в плоскости», Рисунок 69. Здесь представляется неслучайным совпадение энергетического масштаба самой щели  $\Delta_{IP} \sim 0.6$  мэВ обнаруженного температурного масштаба  $k_B T^* \sim 0.4$  мэВ, что может составить основу для будущих исследований.

В результате проведенных исследований были установлены основные закономерности формирования магнитных структур и спектров магнитных возбуждений материнских фаз купратных сверхпроводников с электронным типом проводимости Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Показано, что наличие фазовых переходов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и различие спектров низкоэнергетических магнитных возбуждений в этих двух соединениях определяется особенностями магнитного поведения ионов РЗМ. Предложено описание магнитной динамики этого класса соединений на основе модели, учитывающей обменные взаимодействия псевдо-дипольного типа. Установлено наличие фазового перехода при нулевой температуре в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> в зависимости от магнитного поля (квантовая критическая точка) и определены критические индексы для спектрального веса и корреляционной длины квантовых критических флуктуаций. Таким образом магнитные структуры и низкоэнергетическая магнитная динамика материнских фаз сверхпроводников с электронным типом проводимости получили адекватное описание в рамках единого подхода к совокупности действующих в них взаимодействий между магнитно-активными ионами меди и РЗМ.

# ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СПЕКТРАХ СПИНОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В этой Главе представлены основные результаты работ, изложенные в 24 публикациях из списка публикаций автора: A38-A40,A42,A43,A45-A47,A49-A51,A53, A55-A57,A59-A67. Исследования основываются на измерении неупругого магнитного рассеяния нейтронов, интенсивность которого, как показано в Главе 1, определяется мнимой (диссипативной) частью магнитной восприимчивости  $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ , зависящей от волнового вектора  $\mathbf{Q}$  и энергии  $h\omega$  магнитных возбуждений, которые контролируются в нейтрон-спектроскопическом эксперименте.

### 4.1 Магнитные флуктуации и магнитный («акустический») резонанс в двухслойных сверхпроводниках YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>

Обнаружение в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов так называемого «спинового резонанса» [9] или резонансного возбуждения магнитной природы в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, которого не было зарегистрировано ранее в обычных сверхпроводниках, рассматривается как одно из существенных доказательств dволновой симметрии сверхпроводящего спаривания В купратах. Резонансное возбуждение имеет однозначную привязку к двумерному вектору антиферромагнитного  $Q_{AF} = (0.5, 0.5)$  материнских непроводящих упорядочения фаз, в оптимальнодопированном сверхпроводнике оно сингулярно локализовано с точностью до экспериментального разрешения на одном волновом векторе и при одной энергии [A40,A61], Рисунок 72. Тот факт, что резонанс появляется сразу ниже температуры сверхпроводящего перехода Т<sub>с</sub> [266,322], сделало его наиболее вероятным кандидатом на роль возбуждения магнитной природы, приводящего к спариванию [27,31].

При допировании ниже оптимального, в псевдо-щелевой фазе, магнитный сигнал дополняется еще одной компонентой нерезонансного типа, которая существует также и выше  $T_c$  [A40,A61] (Рисунок 72), причем при переходе в сверхпроводящее состояние часть магнитной интенсивности ниже энергии так называемой спиновой щели (spin gap)

 $\Delta_{sg}$  переносится в состояния выше щели, в частности, в резонанс [266,322]. Следует учитывать, что спиновая щель отличается от сверхпроводящей щели  $\Delta_{sc}$  в зарядовом секторе, оставаясь меньше нее:  $\Delta_{sg} < \Delta_{sc}$ .



Рисунок 72. Слева: измерения интенсивности магнитного рассеяния в оптимальнодопированном YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.97</sub> в зависимости от энергии, компоненты импульса в плоскости и температуры; красным цветом выделена интенсивность спинового (магнитного) резонанса. В нормальном состоянии магнитная интенсивность не наблюдается. Она появляется при переходе в недо-допированные составы, как показано в правой части для слабо недо-допированного YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.92</sub>.

В течение длительного времени магнитный резонанс оставался свойством, присущим только системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, что порождало сомнения в его универсальности для высокотемпературных сверхпроводников, особенно с учетом того, что четкого резонансного усиления спектрального веса в однослойном La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> обнаружено не было [A51]. Нами были проведены пионерские исследования другого двухслойного сверхпроводника с другой кристаллической структурой Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>, в котором резонанс был также зарегистрирован [A39,A42], Рисунок 73. Впоследствии резонанс был обнаружен и в однослойных соединениях Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub> ( $T_c = 90$ K) [363] и HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+d</sub> ( $T_c = 96$ K) [364] с высокими температурами сверхпроводящего перехода, существенно превышающими  $T_c \sim 40$ K в La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. Вопрос же о «нерезонансном» виде спектра магнитных возбуждений LaSCO увязывался с соотношением энергий резонанса и спиновой щели [294].

Следующим этапом стало определение энергии резонанса в зависимости от степени легирования или концентрации носителей заряда. Это трудно было сделать в системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, в которой практически невозможно достичь передопированного режима, т.к. оптимально-допированные составы соответствуют х~0.95, а больше, чем

x=1, получить не удается из-за кристалло-химических ограничений. В то же время в системе Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>, передопированные составы получаются при повышенной концентрации кислорода d > 0 сравнительно легко. В наших экспериментах было установлено [A49], что при понижении  $T_c$  в области передопированных составов энергия резонанса  $E_r$  также понижается, при этом примерно соблюдается линейное соотношение  $E_r = 5.3k_BT_c$  в широкой области легирования от недо- до передопированных составов, Рисунок 74. Позднее эта зависимость была подтверждена нами [A53,A57] для YBCO, легированного кальцием  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ , в котором также можно достичь передопированого состояния по мере изменения состава *y*.



Рисунок 73. Вверху слева: пример слабой магнитной интенсивности по отношению к экспериментальному фону, показанному открытыми символами, в основном представляющим нейтронное рассеяние на фононах и от держателя образца; вверху справа: выделенная магнитная часть в области резонанса в оптимально-допированном и передопированном составах сверхпроводника  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ : энергия резонанса в передопированном составе *ниже*, чем в оптимально-допированном. Внизу: температурное изменение резонансной интенсивности с ее подавлением выше  $T_c$  в образце Bi-2212 передопированного состава; справа – сравнение данных на образцах систем Y-123 и Bi-2212, показывающее примерную пропорциональность энергии резонанса  $E_{res}$  и температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ .

Этот результат чрезвычайно важен для отбора теоретических моделей,

175

предлагающихся описания подобного резонансного возбуждения [A47]. ДЛЯ Действительно, ряд теорий предполагает возникновение резонанса как экситонного связанного состояния, смещенного за счет электрон-электронных магнитных взаимодействий под электронно-дырочный континуум возбуждений, ограниченный снизу удвоенной сверхпроводящей (зарядовой) щелью [464,465,397,11]. Энергия такого резонанса должна следовать изменению сверхпроводящей щели, то есть Т<sub>с</sub>. С другой стороны, популярная в свое время теория [466] вводила резонансное рассеяние электронов из Куперовских пар в другое триплетное состояние пар с двойным зарядом, названное л-состоянием, с такой же *d*-волновой симметрией и «нужным» волновым вектором (0.5 0.5) или ( $\pi$ , $\pi$ ), представляющим движение центра масс пары в  $\pi$ состоянии. В этой теории энергия резонанса должна была бы расти с концентрацией носителей заряда. Наши эксперименты, особенно на передопированных составах, где представление о квази-частицах электронного и дырочного типа наиболее обоснованы, однозначно свидетельствуют в пользу первого, электронно-дырочного подхода с электрон-электронными взаимодействиями, создающими возбуждение в спиновом секторе с нулевым зарядом (чисто магнитное возбуждение). Этот подход, основные положения которого изложены в Главе 1, связан с вычислением магнитной восприимчивости металлического состояния на основе известной функции Линдхарда (J.Lindhard, 1954), суммирующей вклады виртуальных электронных переходов между занятыми и заполненными состояниями. Он будет широко использован в наших работах для описания зависимости резонансной интенсивности от волнового вектора в плоскости.

Детальные исследования продемонстрировали сложный характер импульсной зависимости резонансной интенсивности [A43,A45] в недо-допированных составах, соответствующих псевдо-щелевому режиму. На Рисунке 74 показаны распределения спектрального веса магнитных возбуждений в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub> [A45]. Выше температуры сверхпроводящего перехода интенсивность магнитного рассеяния нейтронов концентрируется на антиферромагнитном векторе  $Q_{AF} = (0.5 \ 0.5)$ , а ниже  $T_c$  происходит расщепление низкоэнергетической части сигнала на несоразмерных позициях по обе стороны от  $Q_{AF}$ , которые сближаются при приближении к собственно резонансной энергии. При более низких энергиях в сверхпроводящем состоянии интервал возможных измерений ограничивается открывающейся спиновой щелью.



Рисунок 74. Слева: расщепление резонансной интенсивности на две составляющие по переданному импульсу в плоскости в недо-допированном составе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub>. Панели А и В: соответственно, распределение полученных данных по импульсу и энергии ниже и выше  $T_c$ . (изменение характерной формы типа «Х» на «Ү»). Справа: аналогичные экспериментальные данные для оптимально-допированного Bi-2212.

Подобный вид спектра практически исключает сценарии, основанные на представлении о «страйпах» (stripes) или неоднородностях распределения зарядов и спинов одномерного характера, поскольку страйпы должны были бы давать 4 магнонные ветви, попарно выходящие из двух несоразмерных позиций [467]. Кроме того, наблюдаемый переход из несоразмерного низкоэнергетического спектра («Хshape») в соразмерный выше  $T_c$  («Y-shape») не имеет места в подходах на основе страйпов.

При энергиях выше резонансной также наблюдается конечная интенсивность рассеяния, ширина распределения которого увеличивается с энергией. Эта компонента спектрального веса практически не изменяется при сверхпроводящем переходе. Характерная форма спектрального распределения по энергии и импульсу, или дисперсия, в сверхпроводящем состоянии с сужением на некоторой энергии получила название формы типа «песочных часов» (hour-glass dispersion). Она также была обнаружена в наших экспериментах в оптимально-допированном Bi-2212 [A62]. Оказалось, что такая форма спектра наблюдается практически во всех исследованных сверхпроводниках [294,360], включая LaSCO и даже некоторые несверхпроводящие соединения, причем спектры хорошо налагаются друг на друга будучи нормированы на основное обменное AFM взаимодействие медных спинов в плоскости (см. Рисунок 37).

q-q (A'

# 4.2 Влияние магнитных (Ni, *s* = 1) и немагнитных (Zn, *s* = 0) примесей в подрешетке меди на спиновый резонанс в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>

Исследование зависимости магнитной спектральной интенсивности от концентрации и типа примесей в медной подрешетке оптимально допированного YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [A38,A42,A46,A50,A65] указывает на высокую чувствительность спектров к малым (~1%) концентрациям, подобно тому, как на такие примеси реагирует и температура сверхпроводящего перехода. Действительно, в случае магнитной примеси Ni<sup>2+</sup>, со спином s = 1,  $T_c$  уменьшается за счет вносимого беспорядка со скоростью около 4 градусов на 1% Ni, а в случае немагнитной примеси Zn<sup>2+</sup> (s=0), которая нарушает обменные связи между ионами меди в узлах кристаллической решетки, скорость уменьшения  $T_c$  возрастает втрое, до 12 градусов на 1% Zn. Воздействие немагнитных примесей в нормальных сверхпроводниках значительно слабее.

Уже самые малые концентрации Zn в 0.5% приводят к существенной перестройке магнитного спектра: резонанс уменьшается по амплитуде и уширяется по энергии, что свидетельствует об уменьшении времени жизни этого возбуждения [468]. В то же время резонансный пик сильно расширяется в импульсном пространстве, так что интеграл магнитной восприимчивости кратно увеличивается. В нормальном состоянии также появляется конечная спектральная плотность, подобно тому, как это наблюдается для недо-допированных составов в беспримесном YBCO. По мере увеличения концентрации Zn резонанс размывается еще сильнее, его центр тяжести смещается в сторону низких энергий, следуя уменьшению  $T_c$  примерно с той же скоростью, что и в «чистом» YBCO, а спектральная плотность в нормальном состоянии возрастает, Рисунок 75. Введение магнитной примеси Ni в эквивалентном для соответствующего понижения  $T_c$  количестве приводит к похожим эффектам для магнитного отклика сверхпроводящего состоянии, однако в отличие от примеси Zn спектральный вес в нормальном состоянии практически не вырастает.

Последующие эксперименты на моно-доменных образцах [A65] с 2%-Zn продемонстрировали наличие дополнительного низкоэнергетического спектрального веса и несоразмерных флуктуаций, а также отметили аналогию наблюдаемых эффектов беспорядка в двумерных антиферромагнетиках с ранее обнаруженными квантовыми явлениями в одномерных AFM-соединениях.



Рисунок 75. Вверху: эволюция резонансной интенсивности от концентрации немагнитной примеси ионов  $Zn^{2+}$  (s=0). Внизу: изменение температурной зависимости резонансной интенсивности при замещении 1 % ионов меди на Zn с появлением интенсивности магнитного рассеяния в нормальном состоянии выше  $T_c$ .

В целом поведение примесных составов может быть интерпретировано в рамках представлений о том, что на сравнительно большом расстоянии вокруг немагнитного иона Zn создается несверхпроводящая зона и плотность сверхпроводящего конденсата уменьшается, а зона модифицированного магнитного спектра, не связанного со сверхпроводимостью, увеличивается [469,470]. Влияние же магнитной примеси в существенной мере сводится к эффектам «обычного» беспорядка [468].

# 4.3 Второй, «оптический», резонанс в YBa2Cu3O6+x и Bi2Sr2CaCu2O8+d

До сих пор мы фокусировались на так называемом «акустическом» резонансе или резонансе в акустическом канале рассеяния. Как было отмечено в Главе 1, из-за наличия сдвоенных слоев в структуре YBCO является специфическая зависимость структурных факторов для рассеяния волнового излучения, в том числе нейтронного. Амплитуды рассеянных волн от двух слоев будут складываться или вычитаться, образуя нечетные (odd) или четные (even) состояния рассеянных волн, интенсивность которых будет модулирована факторами, зависящими от относительного расстояния z = d/c = 0.28 между слоями (например, для соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> параметр решетки c = 11.83 Å, и «толщина» сдвоенного слоя d = 3.31 Å):

$$G_{odd} \sim sin^2(\pi zL)$$
  
 $G_{even} \sim cos^2(\pi zL)$ 

где L - компонента волнового вектора  $Q = (0.5 \ 0.5 \ L)$  обратной решетки в направлении, перпендикулярном базисной плоскости. Соответственно, весь спектр магнитных флуктуаций разбивается на две компоненты, спектральная наблюдаемость которых определяется этими множителями или так называемыми форм-факторами сдвоенного слоя:

$$\chi^{magn}(Q,\omega) = G_{odd} \cdot \chi^{magn}_{odd}(Q,\omega) + G_{even} \cdot \chi^{magn}_{even}(Q,\omega)$$

Эти форм-факторы играют существенное значение при выборе оптимальных областей обратного пространства при определении спектров магнитных возбуждений соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. Соответственно, одну из двух спектральных компонент можно видеть в нечетном или «акустическом» канале, когда ее интенсивность максимальна, а «оптическая» компонента подавлена, то есть около  $L = (n+1/2)/z = (n+1/2)^2 \cdot 3.57$  (L=1.78, 5.36, ...). В то же время для наблюдения четной или «оптической» компоненты спектра следует выбирать  $L = n/z = n \cdot 3.57$  (L=0, 3.57, 7.14, ...). При промежуточных значениях L обе компоненты видны одновременно в соответствии с приведенными форм-факторами.

Оказалось, что возбуждение резонансного типа имеет место также и в оптическом
канале в обеих исследованных системах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> [A53,A56,A57], в том числе передопированных за счет частичного замещения Y на Ca, и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> [A59]. «Оптический» резонанс обладает основными характеристиками «акустического» - локализация по энергии и импульсу, появление в сверхпроводящем состоянии сразу ниже  $T_c$ , однако он расположен при более высоких энергиях и обладает меньшей интенсивностью, чем «акустический». На Рисунке 76 показаны энергетические и импульсные зависимости оптического и акустического резонансов в соединении YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub>. При переходе в область передопированных составов энергии оптического и акустического резонанса сближаются, как показано на этом же Рисунке для соединения Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, а интенсивность оптического возрастает по мере увеличения концентрации свободных зарядов. Разность энергий обоих резонансов определяется энергией взаимодействия слоев. В области недо-допированных составов она составляет 7-8 мэВ, что близко к энергии взаимодействия ~10 мэВ, определенной для AFM-упорядоченной непроводящей фазы [322].



Рисунок 76. Слева: акустический (красный цвет) и оптический (синий цвет) резонансы  $YBa_2Cu_3O_{6.85}$  и их импульсные зависимости, осциллирующие «противофазно» в соответствии с их форм-факторами  $G_{odd}$  и  $G_{even}$ . В центре: одновременное подавление резонансной интенсивности обоих резонансов в передопированном составе  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_7$ . Справа: дисперсия резонансной интенсивности акустического резонанса. Положение оптического резонанса отмечено темной точкой; детальное определение его дисперсии не проводилось из-за его слабой интенсивности. Вертикальные заштрихованные области – «молчащие зоны» (silent bands) с подавленным магнитным спектральным весом.

Оптический резонанс на следует смешивать с другой, сравнительно слабой спектральной интенсивностью в высокоэнергетической, выше энергии резонанса, В этой области наблюдается области акустического спектра. расщепление акустического магнитного сигнала на две составляющие по волновому вектору, поведение, которое можно, как и для низкоэнергетической части, представить в виде дисперсионной ветви, уходящей теперь вверх от резонанса, Рисунок 76. Необычным является тот факт, что при определенном волновом векторе в направлении [110] интенсивность рассеяния заметно уменьшается, что было интерпретировано, как появление «молчащих зон» (silent bands) [A56].

Для описания наблюдаемых спектров мы использовали модель, упомянутую чертами, описанными в Главе 1, основывающуюся выше, с основными на представлении о резонансе, как связанном состоянии, возникающем в сверхпроводнике при энергиях ниже удвоенной энергии щели за счет электрон-электронного магнитного взаимодействия, или так называемый триплетный электронно-дырочный экситон или коллективная "S=1"-мода [11]. В этой модели хорошо воспроизводилась дисперсия и затухание интенсивности ниспадающей ветви акустического спектра [397], в частности, за счет изменения верхней границы электронно-дырочного континуума в зависимости от волнового вектора. Это изменение в свою очередь определяется поведением сверхпроводящей шели. имеющей *d*-волновую симметрию В плоскости И соответственно, принимающей нулевые значения на диагоналях (нодальных направлениях) квадратной решетки в плоскости CuO<sub>2</sub>.

Этот же подход, примененный к нашим спектрам, позволяет описать целый ряд наблюдаемых эффектов при учете реальной поверхности Ферми в нормальном состоянии и *d*-волновой симметрии сверхпроводящей щели в сверхпроводящем состоянии [A61]. На Рисунке 77 показаны основные результаты для направления [q q 0]: граница континуума спускается до нуля энергии в этом нодальном направлении при некотором волновом векторе  $q_n$ , связанном с размерами поверхности Ферми в этом направлении. Этот вектор, а именно определяет обнаруженные «молчащие зоны» вокруг  $q_{AF}$ . Наши данные все лежат ниже границы континуума, которая на AFM-векторе составляет примерно  $0.9(2\Delta_{sc})$ , причем наиболее низкая интенсивность наблюдается в точках, близких к границе континуума, что соответствует предсказаниям теории.

Дополнительным подтверждением рассматриваемого общего подхода является сопоставление энергий и интенсивностей двух резонансов – акустического и оптического, возможность, открывающаяся именно из-за присутствия двух резонансов в двухслойных сверхпроводниках. Согласно [465] для двух резонансов в энергиями  $E_{ac}$ ,  $E_{opt}$  и спектральными интегральными интенсивностями  $W_{ac}$ ,  $W_{opt}$  должно выполняться соотношение:  $W \sim (\omega_c - E)/\omega_c$ , где  $\omega_c$  – нижний край электронно-дырочного континуума.



Рисунок 77. Слева: а) экспериментальная дисперсия акустического резонанса в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub> вместе с электронно-дырочным континуумом в направлении [110] (заштрихованная область); b) схематическое изображение поверхности Ферми и векторы виртуальных переходов для разрыва пар в сверхпроводящем состоянии – щель зануляется на «синем» векторе, длина которого задает положение «молчащих зон». Справа вверху: с) расчет дисперсии резонансной интенсивности нисходящей ветви по [397], внизу d) трехмерное представление расчетной интенсивности в модели свободных зарядов (itinerant electron model), включая область за «молчащими зонами».

Это соотношение достаточно хорошо соблюдается по результатам наших экспериментов [A57] с образцами YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.60</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub>, Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, перекрывающими значительный интервал концентрации зарядов в плоскости, как показано на Рисунке 78. Наблюдаемая линейная зависимость для многих образцов практически подтверждает использованную зонную модель с подвижными

зарядами и сводит на нет ценность целой серии теоретических рассмотрений, в которых резонанс происходит из уже существовавших выше сверхпроводящего перехода магнитных флуктуаций, которые приобретают резонансный характер и усиливаются изза отсутствия каналов распада ниже сверхпроводящей щели [А57].

Из отношения интенсивностей оптического и акустического резонансов  $r = W_{ac}/W_{opt}$  можно также определить энергию нижнего края континуума:

$$\omega_c = (r E_{opt} - E_{ac})/(r - 1)$$

что графически представлено на Рисунке 78. На этом же рисунке показана совокупность данных, полученных методом неупругого рассеяния нейтронов [A57,A59] на двухслойных сверхпроводниках в системах (YCa)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> вместе с



Рисунок 78. Слева: экспериментальная зависимость интенсивностей акустического (odd) и оптического (even) резонансов от расстояния резонанса до нижней границы электроннодырочного континуума для нескольких соединений в широким интервале электронной концентрации в системе YBCO, которая в пределах экспериментальной погрешности соответствует линейной зависимости [465]; значение  $T_c$  для разных образцов дано цифрой рядом с символом относительного допирования (UD – underdoped, OV – overdoped). Схема определения положения нижней границы континуума по положениям и интенсивности оптического и акустического резонансов. Совокупность известных данных по измерениям максимума сверхпроводящей щели  $\Delta_m$  различными спектроскопическими методами (ARPES, SRS, SIS – см. текст) в семействах Y-123 и Bi-2212 вместе с полученными нами данными.

данными по определению амплитуды сверхпроводящей щели в экспериментах по электронной фото-эмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES),

электронной Рамановской спектроскопии (ERS) и туннельной спектроскопии сверхпроводник-изолятор-сверхпроводник (SIS). Обращает на себя внимание резкое уменьшение сверхпроводящей щели в области передопированных составов, так что при некоторой концентрации все энергетические масштабы ( $E_{ac}$ ,  $E_{opt}$ ,  $\omega_c$ ,  $2\Delta_{sc}$ ) сливаются в один. Наиболее резко это происходит в семействе Y-123 при концентрации носителей в плоскости p = 0.19, что немного превышает оптимальную концентрацию p = 0.16. При этой концентрации, предположительно [471], находится квантовая критическая точка при T=0, которая разделяет два режима – псевдо-щелевой и нормального металла.

В рамках изложенной модели, однако, не находит места ветвь с восходящей дисперсией в акустическом канале, видимая на Рисунке 76 между резонансом (перетяжка Х-формы) и «молчащими зонами». Ее происхождение, по видимому, можно привязать к динамике локализованных моментов [472], которые остаются на ионах меди в магнитно-неупорядоченных сверхпроводящих фазах.

# 4.4 Спиновый резонанс и «нематическая» электронная жидкость в псевдо-щелевом режиме в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (x=0.3, 0.35, 0.45, 0.6, 0.85)

В дальнейшем наши усилия были сконцентрированы на получении детальной информации об анизотропии спектральных распределений магнитных флуктуаций в системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> в зависимости от степени легирования в области недодопированных составов. числе В псевдо-щелевом режиме в том [А55,А60,А63,А64,А66,А67]. Для этого были приготовлены образцы с различными составами x = 0.30 - 0.85по специальной методике, позволяющей получать однодоменные монокристаллы ромбической структуры за счет охлаждения под одноосным механическим давлением, Глава 1. Эта процедура, совмещенная с отжигом в контролируемой атмосфере, позволяет получать высококачественные монокристаллы сравнительно небольшого объема в несколько кубических миллиметров. Для получения большего объема для нейтронных экспериментов от 80 до 250 таких кристалликов ориентировались индивидуально на рентгеновском Лауэ-дифрактометре и собирались в общий компактный образец, смонтированный на пластинках алюминия или монокристаллического кремния (в последнем случае обеспечивались более благоприятные фоновые условия измерений). некоторые из полученных образцов

В первую очередь было показано, что предположенный ранее одномерный характер спектра в области энергий ниже резонанса [362] в сверхпроводящем состоянии не имеет места, а распределение является двумерным, круговым, вокруг двумерного анти-ферромагнитного вектора  $Q_{AF} = (0.5 \ 0.5)$ , хотя в действительности имеется существенная анизотропия распределения спектральной интенсивности по амплитуде и ширине. На Рисунке 79 показано измеренное распределение интенсивности рассеяния нейтронов для состава x = 0.85 ( $T_c = 89$  K) вместе с характерным уширением спектра в зависимости от энергии в области под резонансной энергией E=41 мэВ. Направление  $b^*$  обратной решетки в плоскости (индекс K) параллельно оси b ромбической решетки, направленной вдоль цепочек CuO, расположенных между сдвоенными слоями CuO<sub>2</sub> и заполняемых кислородом при легировании, и, соответственно, ось  $a^*$  (a, индекс H) перпендикулярна цепочкам. Анизотропия спектра нарастает при удалении от резонансной энергии, причем эффект усиливается при удалении от оптимального допирования, например, для состава x=0.6 резонансная энергия уменьшается до 38 мэВ, а круговое распределение вокруг  $Q_{AF}$  немного вытягивается вдоль направления  $a^*$ .

Измерения при разных температурах позволяют выделить 3 режима – сверхпроводящий, псевдо-щелевой и «нормальный», разделенные, при х=0.6, температурами  $T_c = 61$  К и  $T^* \sim 200$  К. В псевдо-щелевом режиме характерная для сверхпроводящего состояния Х-форма спектра («песочные часы») переходит в Y-форму, Рисунок 79, при этом сохраняется интенсивность в низкоэнергетической области спектра, а высокоэнергетическая практически не изменяется, как уже было замечено ранее [A43] для х=0.85. Анизотропия в плоскости усиливается в псевдо-щелевой фазе. При переходе в нормальную фазу выше  $T^*$  низкоэнергетическая составляющая практически исчезает, а высокоэнергетическая «выживает» с определенными изменениями, в частности ростом спектральной плотности при увеличении энергии в экспериментально доступном «окне».

показаны на Рисунке 46 в Главе 1. Подобные образцы позволяют получать дифференцированную информацию о спектрах в неэквивалентных направлениях ромбической кристаллической решетки, что невозможно сделать на обычных образцах со смешанной доменной ориентацией.



Рисунок 79. Слева: а) экспериментально определенное распределение резонансной интенсивности по импульсу в  $YBa_2Cu_3O_{6.85}$  в области ниже перетяжки формы «Х», в цветовой шкале, с указанием направлений сканирования области резонанса; b) анизотропия импульсной ширины распределения в структурно неэквивалентных направлениях; Справа: анизотропия дисперсии магнитного рассеяния выше и ниже резонансной энергии в  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  в двух перпендикулярных направлениях, выше и ниже температуры сверхпроводящего перехода, уточняющая определенное ранее изменение формы спектра «Х» на «Y».

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о неприменимости теорий, опирающихся на представления о статических «страйпах», как источнике анизотропии магнитного спектра купратных сверхпроводников, так как эти теории предполагают одномерный характер магнитных флуктуаций [473,347], не подтверждающийся экспериментально. В то же время подходы связанные с электронными флуктуациями «нематического» типа [49,54] могут быть совместимы с полученной экспериментальной картиной [А66].

При еще более недо-допированных составах магнитный спектральный отклик смещается в более низкоэнергетическую область, причем при x=0.45 ( $T_c$  = 35 K), возможно, мы наблюдаем слабый «остаток» резонанса при энергии около 20 мэВ [A63]. Однако основная спектральная интенсивность сосредоточена при более низких энергиях. В этой области при низких температурах наблюдается выраженная анизотропия магнитного сигнала в плоскости, которая характеризует «нематическую» фазу электронного жидкого кристалла (nematic electronic liquid crystal, ELC-phase). Эта анизотропия исчезает при повышении энергии до 25 мэВ и выше, Рисунок 80. При повышении температуры анизотропия существенно понижается, практически исчезая при ~150 K, что существенно ниже, чем характеристическая температура псевдо-

188

щелевого режима.

Полученная дисперсия магнитных возбуждений показана на Рисунке 80. Несоразмерный сигнал в направлении *а*<sup>\*</sup> сохраняется до самых низких энергий. Подобная анизотропия была зарегистрирована также для квази-статического сигнала, ограниченного экспериментальным разрешением при нулевой энергии, что свидетельствует о возможности магнитного упорядочения, причем этот сигнал появляется ниже ~30 К, то есть практически сразу ниже сверхпроводящего перехода. Эффект значительно усиливается линейным образом в магнитном поле до 15 Т, причем сила несоразмерной статической модуляции повышается за счет динамического низкочастотного спектрального веса [А64]. При дальнейшем понижении концентрации носителей (x=0.35,  $T_c$ =10K, x=0.30,  $T_c$ =0K) несоразмерность сигнала в направлении  $a^*$ уменьшается, а эффект усиления статических корреляций в магнитном поле подавляется [А67]. Эти наблюдения укладываются в общую картину со-существования *d*-волновой сверхпроводимости и упорядочения по типу волны спиновой плотности (spin density wave, SDW) [474]: магнитное поле дестабилизирует сверхпроводимость, и параметр порядка SDW возрастает в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub>, тогда как при x=0.35 фракция SDW-фазы достигает уже практически 100%.



Рисунок 80. Эволюция интенсивности и анизотропной формы магнитной интенсивности в сильно недо-допированном соединении YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub> в зависимости от температуры и энергии. «Остатки» истинного резонанса, возможно еще присутствуют на энергии около 20 мэВ. Справа: анизотропия дисперсии магнитной интенсивности и ее изменение при повышении температуры до полного исчезновения около 150 К.

Количественные измерения анизотропии по ширине распределения спектральной плотности в низкоэнергетической области спектров в двух направлениях  $a^*$  и  $b^*$  [A67] позволили определить температуры перехода в состояние нематического электронного жидкого кристалла, и таким образом предложить частичный вид фазовой диаграммы в наименее изученной переходной области между фазой с упорядоченными локальными моментами и только-только возникающей сверхпроводимостью, Рисунок 81. В дальнейшем было предложено обобщение «магнитно-электронной» фазовой диаграммы на другие составы электронного легирования [475,476].



магнитных Рисунок 21. Анизотропия В низкоэнергетической области спектра возбуждений в области сильно недо-допированных составов и фазовая диаграмма в переходной области между фазами статическим антиферромагнитным упорядочением co И сверхпроводящими фазами.

В результате проведенных работ было установлено, что магнитный резонанс наблюдается В различных семействах двухслойных высокотемпературных сверхпроводников и, соответственно, не является исключительным или случайным свойством одной системы. В сверхпроводящем состоянии определена дисперсия ниспадающей ветви резонансной интенсивности в двух семействах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> и прослежено изменение универсальной формы магнитного спектра при переходе в несверхпроводящее состояние. В дополнение к известному резонансу в «акустическом» канале рассеяния обнаружен также симметричный ему «оптический» резонанс, присущий всем двуслойным сверхпроводникам. Измерения энергии резонанса электронного допирования зависимости степени позволили отбросить В OT

теоретические модели, связывающие резонансную энергию с электронной концентрацией в пользу моделей, где резонанс появляется за счет электронэлектронного взаимодействия в системе свободных зарядов ниже удвоенной *d*-волновой сверхпроводящей щели, определяющей импульсно-зависящую границу электроннодырочного континуума. Успешное описание импульсной зависимости резонансной интенсивности в акустическом канале и экспериментальное подтверждение линейной связи межу интенсивностями и энергиями акустического и оптического резонансов усилило доверие к этому классу моделей. Установлено различное поведение легирования резонансной интенсивности В зависимости от магнитными И немагнитными примесями. Сильное влияние именно немагнитных примесей, малозначительное для обычных сверхпроводников, связано с эффектом подавления сверхпроводящего состояния вокруг немагнитной примеси за счет разрыва обменных связей между магнитными ионами. Изучение серии специально приготовленных образцов в системе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+х</sub> позволило однозначно установить анизотропные спектральных распределений в широких интервалах температуры и свойства электронной концентрации. Результаты этой части работ указывают на предпочтение подходов, описывающих анизотропию как свойство особого теоретических нематического состояния электронной жидкости, переход в которое сопровождается ротационной симметрии плоскости, нарушением только В перед моделями, опирающимися на представления о «страйпах» или одномерных пространственных неоднородностях в зарядовой и спиновой электронных подсистемах, возникновение которых вызывает нарушение не только ротационной, но и трансляционной симметрии исходной тетрагональной решетки.

# ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И МАГНИТНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В этой Главе представлены основные результаты работ, изложенные в 10 публикациях из списка публикаций автора A68-A77. Исследования основываются на измерении неупругого магнитного рассеяния нейтронов, также, как и в Главе 4, посвященной сверхпроводникам на основе меди.

После обнаружения сверхпроводимости в ферро-пниктидах и халькогенидах довольно быстро стало ясно, что они имеют много общих черт с купратами, включая магнитные свойства, поэтому существенное внимание уделяется их спектрам магнитных возбуждений [132,324]. Основные изменения в спектрах, растянутых, как и в купратах на ~300 мэВ. при переходе В сверхпроводящую фазу сосредоточены В низкоэнергетической части, ниже 30-50 мэВ, причем практически сразу было обнаружено специфическое резонансное возбуждение при энергиях около 10 мэВ со многими чертами, присущими и купратам, в частности, появлением резонансной интенсивности в сверхпроводящем состоянии и пропорциональностью энергии резонанса и T<sub>c</sub>. [17,18] Резонанс был зарегистрирован во всех основных семействах сверхпроводников типа "1111" LaOFeAs, "111" NaFeAs, "11" Fe(TeSe), "122" (BaK)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и Ba(FeT)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (T=Co,Ni) как с дырочным, так и с электронным типом легирования на таком же AFM волновом векторе типа ( $0.5 \ 0.5 \ L$ ).

Однако имеются и существенные отличия, в первую очередь, связанные с иным строением поверхности Ферми с несколькими сравнительно небольшими листами поверхности электронного и дырочного типа в одном соединении, которые могут появляться или исчезать по мере легирования. В то же время сверхпроводящие щели не имеют узлов на таких листах в этих соединениях (хотя и имеются примеры обратного для существенно более разнообразной мозаики свойств железо-содержащих сверхпроводников). В связи с ЭТИМ для описания магнитного отклика сверхпроводниках на основе железа используются модели, родственные той, которая была успешно применена для купратов [11], как описано выше, но с другим типом спаривания по типу  $S^{\pm}$ , предполагающим изменение знака функции щели на разных листах поверхности Ферми [19]. Кроме того, в соединениях на основе железа оказываются существенными орбитальные эффекты, равно как и более выраженный трехмерный характер электронных спектров, чем в купратах, а также возможное сосуществование, в области ограниченных составов, статического антиферромагнетизма и сверхпроводимости.

## 5.1 Спектры магнитных флуктуаций и энергетические щели в несверхпроводящих соединениях семейств "122", "111", "245"

несверхпроводящих фазах основные особенности спектров связаны B С анизотропией обменных взаимодействий, которые проявляются, с одной стороны, в виде щелей спектра в центре зоны Бриллюэна, а с другой стороны – в анизотропии энергии магнитных возбуждений в плоскости слоев ионов железа и перпендикулярно к ним. В этой связи мы исследовали спектры трех материалов из различных структурных семейств, отличающихся значительным разбросом температур магнитного упорядочения и величиной магнитных моментов на ионах железа: «блоковой» магнитной фазе K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> в семействе селенидов "245" ( $T_N = 553$  K,  $\mu_{Fe} = 3.2 \mu_B$ ) [A72], а также BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $T_N = 173$  K,  $\mu_{Fe} = 0.9 \mu_B$ ) и Na<sub>0.9</sub>FeAs ( $T_N = 45$  K,  $\mu_{Fe} = 0.1 \mu_B$ ) в семействах "122" и "111" арсенидов железа [А71]. Несмотря на такую большую разницу магнитных параметров анизотропные щели оказались практически одинаковыми, около 10 мэВ во всех этих материалах, причем в BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и другая щель, связанная со спиновой анизотропией (флуктуации в плоскости и вне плоскости) оказалась такой же, как и вторая щель, найденная в K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> – около 16 мэВ. Это довольно необычный результат для систем с магнитным упорядочением по типу волны спиновой плотности (spin density wave, SDW), в которых теория предсказывает пропорциональность между анизотропной щелью и магнетизацией насыщения [477,478]. Этот результат, повидимому, остается необъясненным. Также было установлено, по измерениям дисперсии щели в BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> в направлении, перпендикулярном плоскости, что взаимодействие между ближайшими плоскостями ионов железы существенно слабее, чем представлялось ранее, что свидетельствует о более выраженном двумерном характере спектра.

Влияние беспорядка с магнитными примесями Ni в подсистеме ионов железа было интерпретировано в рамках представлений о возникновении магнитного кластерного спинового стекла внутри сверхпроводящей фазы и соревнования между этими двумя фазами [479].

Влияние магнитной примеси Mn с большим локальным магнитным моментом  $\sim 2.5 \,\mu_{\rm B}$  в несверхпроводящих материалах Ba(Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [A73] приводит к подавлению SDW-порядка и возникновению особого режима с размытым по температуре магнитным фазовым переходом выше критической концентрации х=10%, ромбические при которой исчезают искажения кристаллической структуры, характерные для материнской AFM-фазы BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Выше этой концентрации температура перехода начинает увеличиваться, а температурная эволюция магнитного спектрального отклика соответствует постепенному заполнению спиновой щели в спектре, так что при температуре упорядочения нелегированного соединения щелевые состояния практически заполняются. Совокупность данных при концентрации Мп x=12% интерпретирована как соответствующая картине сосуществования на наноразмерном масштабе двух фаз одна из которых разупорядоченная парамагнитная, а другая – с антиферромагнитным упорядочением по типу кластерного стекла в дальним порядком или спинового стекла с ближним порядком, которые сосуществуют в разных пропорциях выше перехода. Существование подобной смеси фаз выше хорошо определенной концентрации «сильных» локальных моментов представляет собой несомненный интерес для развития теории примесных магнитных состояний в переходных металлах.

### 5.2 Магнитный резонанс и симметрия электронного спаривания в сверхпроводниках семейств "122", "111", "245"

В сверхпроводящих фазах наиболее значимым эффектом с спектрах магнитных флуктуаций представляется формирование резонансной интенсивности ниже температуры сверхпроводящего перехода. Одним из примечательных эффектов в импульсном распределении резонансной интенсивности в ферро-пниктидах является ее анизотропия в плоскости, которая была использована нами [А68] для определения симметрии спектра спиновых возбуждений в семействе "122".

Кристаллическая структура этих соединений является объемно центрированной тетрагональной (симметрия типа I4/mmm), в отличие от других семейств, кристаллизующихся в структуры с простыми элементарными ячейками (типа P4/nmm). В то же время ионы железа расположены в узлах простой тетрагональной ячейки, а основные орбитали, формирующие состояния на поверхности Ферми, и, соответственно, магнитный отклик, относятся именно к ионам железа. В связи с этим часто при описании электронных и магнитных спектров используется расширенная (unfolded) зона Бриллюэна, соответствующая минимальной тетрагональной ячейке в плоскости, построенной на ионах Fe, которую называют Fe<sub>1</sub> в отличие от Fe<sub>2</sub> («истинная» тетрагональная ячейка объемно-центрированной структуры "122" с параметрами, близкими к ячейке CuO<sub>2</sub>, повернутая на 45° к Fe<sub>1</sub>) или Fe<sub>4</sub>, которая соответствует ромбически искаженной структуре, как показано на Рисунке 31 в Главе 1.

В полной зоне Бриллюэна объемно-центрированной решетки (построенной на железной ячейке  $Fe_2$ ) ориентация плоских участков вокруг точек  $X = (0.5 \ 0.5 \ L)$ изменяется на 90° между четными и нечетными L, как показано в левой части Рисунка 82. В этом случае, из-за эквивалентности всех точек Х, вытянутые в поперечном направлении к двумерному вектору распределения спектральной интенсивности должны синхронно поворачиваться, создавая трехмерную структуру как на панели а) Рисунка 82. В случае магнитных корреляций, соответствующих структуре Fe<sub>1</sub>, направление анизотропии не должно изменяться, как показано на панели b) Рисунка 82. Именно последняя конфигурация резонансной интенсивности была обнаружена нами экспериментально в электронно-допированных соединениях BaFe<sub>1.85</sub>Co<sub>0.15</sub>As<sub>2</sub> и BaFe<sub>1.91</sub>Ni<sub>0.09</sub>As<sub>2</sub> [A68] и подкреплена соответствующими расчетами магнитной восприимчивости, как показано в правой части Рисунка 82. Этими же расчетами предсказано было предсказано изменение ориентации вытянутого распределения от поперечной к вектору  $Q_{AF} = (0.5 \ 0.5)$  на продольную для дырочнодопированных сверхпроводников, что позднее было подтверждено экспериментально [480]. Отметим также, что неэквивалентность точек Х при четных и нечетных L подтверждается также экспериментально обнаруженной разницей энергии резонанса и спиновой щели, а также разной интенсивностью магнитных спектров в нормальном состоянии.



Рисунок 82. Слева вверху: кристаллическая структура и взаимное расположение зон Бриллюэна объемно-центрированной кристаллической решетки семейства "122"; схематически показано «поперечное» положение анизотропной интенсивности в импульсном пространстве по антиферромагнитному вектору. Слева внизу: возможные отношению к трехмерные распределения магнитной интенсивности в условиях важности всей кристаллической структуры (a) или только магнитно-активных ионов железа (b). Последнее находит подтверждение в эксперименте (вверху справа) и в расчетах магнитной восприимчивости металлического сверхпроводящего состояния в рамках общей модели (внизу), которая достаточно хорошо подходит для сверхпроводников на основе меди и железа. Несоразмерность магнитного сигнала в эксперименте не наблюдается из-за уширения сигнала, однако очевидно, что поперечное расположение анизотропного сигнала «выживает» и не изменяет своей ориентации при смещении в направлении, перпендикулярном плоскости.

Селенидные сверхпроводники составов  $A_xFe_{2-y}Se_2$  (A = K, Rb, Cs) вблизи номинального x=0.8, y=0.4 или  $A_2Fe_4Se_5$  (семейство "245") с  $T_c \sim 30K$  появились позднее других основных семейств. Они обладают рядом необычных свойств, в частности, в их поверхности Ферми отсутствуют дырочные листы в центре зоны Бриллюэна и остаются только электронные «карманы» на ее границах, то есть невозможны переходы типа S<sup>±</sup> между электронными и дырочными листами, как это предполагается в других сверхпроводниках. Осложняющим обстоятельством является то, что сверхпроводящая фаза сосуществует, в одном и том же образце, с изолирующей магнитной фазой с особой блоковой антиферромагнитной сверхструктурой так называемого типа  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 

(см. Рисунок 32 в Главе 1), устойчивой до температур порядка 500 К Это когерентное сосуществование имеет место на наноскопическом уровне [130], причем пространственная доля сверхпроводящей фазы может составлять 10-20% от общего объема.

Возможность резонансного возбуждения в таком сверхпроводнике была предсказана [319], и оно было действительно обнаружено в наших экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [A69,A70] в соединении Rb<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> (245-RFS) на необычном волновом векторе, близком к ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{4}$  0), отличающемся от теоретически предсказанного, и с энергией, соответствующей универсальному соотношению для известных сверхпроводников на основе железа:  $E_r \approx 4.5 k_B T_c$ .

На Рисунке 83 показано обратное пространство в базисной плоскости с векторами упорядоченной блоковой сверхструктуры и волновой вектор, на котором был обнаружен резонанс [A69]. Резонансная интенсивность исчезает при перегреве через  $T_c$ .



Рисунок 83. Слева вверху: обратное пространство в плоскости с указанием магнитных отражений, соответствующих двум «ротационным» доменам блоковой антиферромагнитной структуры непроводящей фазы, а также векторы (желтые звездочки), на которых обнаружен резонанс. Справа вверху: первое определение температурной и импульсной зависимости резонансной интенсивности. Внизу: экспериментальное импульсное распределение резонансной интенсивности в плоскости (слева) и результаты ее расчета в общей модели с расчетной поверхностью Ферми и заданными знаками сверхпроводящей щели (справа).

В специально поставленном эксперименте с получением «карты интенсивности» (intensity mapping) в обратном пространстве этого же соединения при резонансной энергии получена симметричная картина из 4-х резонансов [А70]. Она получила количественное объяснение на основе модели [319] со смещенным уровнем Ферми в металлической фазе типа  $A_xFe_2Se_2$  без упорядочения вакансий. Существенным ингредиентом для успешного описания наблюдаемого спектра стало предположение об изменении знака функции щели на различных участках электронной поверхности Ферми по типу *d*-симметрии, как показано на Рисунке 83.

В этом же семействе ферро-халькогенидов мы обнаружили необычное изменение энергии и формы резонанса в зависимости от замещения селена на изовалентную серу в соединении  $K_xFe_{2-y}(Se_{1-z}S_z)_2$ . Сверхпроводящие параметры этой системы,  $T_c$  и сверхпроводящая щель  $\Delta_{sc}$ , изменяются сравнительно незначительно на интервале изменения концентрации серы от z=0 до z=0.4, и лишь при z=0.5 уменьшается на 20%, от 32 К до ~25К, а до  $\Delta_{sc}$  половины своей начальной величины в ~10 мэВ. В то же время резонансная интенсивность перестраивается кардинальным образом: сравнительно острый резонанс ниже  $2\Delta_{sc}$  затухает, но появляется значительно более широкий и слабый максимум выше  $2\Delta_{sc}$ , как показано на Рисунке 84. Подобная форма и положение выше удвоенной щели характерно для симметрии спаривания S<sup>++</sup> [245], которая, по видимому сменяет предшествующий режим S<sup>±</sup> с острым резонансом, причем переход происходит, очевидно, между концентрациями серы z=0.4 и z=0.5, без видимых аномалий  $T_c$  и  $\Delta_{sc}$ . Предполагаемая симметрия спаривания S<sup>++</sup> предполагает преимущественно орбитальные флуктуации, которые замещают спиновые в симметрии S<sup>±</sup>.

В настоящее время остается непонятным, каким образом может осуществиться такой переход от одного типа спаривания к другому, не сопровождаясь аномальным поведением сверхпроводящих свойств. Очевидно, потребуется углубление экспериментальной информации, также как и развитие теоретических представлений о возможности переключения симметрии сверхпроводящего спаривания. Подобная же ситуация с изменением типа спаривания, возможно, реализуется, например, в случае дырочно-допированного соединения из семейства "122", Ва<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, в котором

оптимально допированные составы x~0.4 характеризуются симметрией типа S<sup>±</sup>, а в сильно передопированном предельном соединении этой серии с x=1, KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, имеет место сверхпроводящая щель с узлами  $\Delta_{sc}$ =0.



Рисунок 84. Слева: экспериментальные данные по эволюции резонансной интенсивности в зависимости от замещения селена на серу в соединении  $K_xFe_{2-y}(Se_{1-z}S_z)$  семейства "245". Вертикальной линией показано положение удвоенной сверхпроводящей щели, определенной методом ARPES на этих же самых образцах. В середине: зависимость температуры сверхпроводящего перехода и удвоенной щели от состава, а также энергии резонанса и ее отношения к удвоенной щели; очевидно резкое нарастание изменений между составами z=0.4 и z=0.5; Справа: Магнитный спектральный вес при предполагаемой симметрии сверхпроводящей щели типа S<sup>+-</sup> и S<sup>++</sup> [245].

Почувствовать «впрямую» орбитальный вклад в формирование резонансной интенсивности нам удалось в эксперименте [А77] на электронно-недодопированном образце NaFe<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>As в семействе "111". Этот состав соответствует области фазовой которой антиферромагнитный порядок со-существует диаграммы, В co сверхпроводимостью в ромбически искаженной кристаллической структуре, причем для состава температуры сверхпроводящего (SC), магнитного (AFM) и ланного структурного переходов, соответственно, составляют  $T_c = 14$ K,  $T_N = 31$ K,  $T_s = 40$ K. При оптимальном допировании в этой системе наблюдается один резонанс, который расщепляется на два – узкий при энергии 3.5 мэВ и широкий при 6.0 мэВ при смещении в область сосуществования AFM и SC, причем оба наблюдаются как на векторе  $Q_1$ =(1,0), так и на векторе  $Q_2$ =(0,1) в обычном, многодоменном (twinned) образце. Двумерные векторы даны в координатах «правильной» ячейки Fe<sub>4</sub>, они были бы обозначены как (<sup>1</sup>/<sub>2</sub>,<sup>1</sup>/<sub>2</sub>) и (<sup>1</sup>/<sub>2</sub>,-<sup>1</sup>/<sub>2</sub>) в «обычной» тетрагональной ячейке Fe<sub>2</sub> выше  $T_s$ .

Разделить эти вклады можно попытаться на однодоменном (single domain, detwinned) образце, который можно получить, например, приложив одноосное давление в направлении (0,1). Тогда антиферромагнитный порядок будет наблюдаться в соответствии с  $Q_{AF} = Q_1 = (1,0)$  в виде Брэгговских пиков в точках (1,0,L), но не в точках (0,1,L), где L - полуцелое. В двух различных теориях оба резонанса могут быть связаны разными эффектами. В первом подходе низкоэнергетический резонанс происходит из-за АFМ-упорядочения, а широкий определяется переходами между дырочной поверхностью Ферми вокруг центра зоны Бриллюэна и электронными поверхностями, расположенными вокруг точек (1,0) и (0,1). В однодоменном образце первый резонанс должен исчезнуть на векторе  $Q_2$ , а второй должен быть на обоих векторах [385]. Во втором подходе наличие двух резонансов связывается с обнаруженной анизотропией сверхпроводящей щели, которая не зависит от AFM порядка, поэтому оба резонанса должны присутствовать на обоих векторах [481]. В этой же модели анизотропия отклика также увязывалась с зависимостью резонансной интенсивности от сочетания различных орбиталей, участвующих в виртуальных электронных переходах. В нашем эксперименте [А77] на квази-однодоменном образце в условиях одноосного сжатия мы попытались экспериментально ответить на эти вопросы.

# 5.3 Одноосное давление и анизотропия электронных корреляций в соединениях семейства "122" ВаFe<sub>2-x</sub>T<sub>x</sub>As<sub>2</sub> (T = Ni,Co) и "111" NaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>As

Изучение анизотропии магнитных спектров в однодоменных образцах имеет неоспоримые перспективы для понимания эффектов нематического порядка в системе подвижных зарядов в сверхпроводящих материалах [482], причем для ясности картины требуются измерения на однодоменных образцах, свободных от механических напряжений [324], которые всегда присутствуют в много-доменных образцах и в случае выше описанных экспериментов, когда образец остается под действием внешнего давления, приложенного для выделения предпочтительной ориентации. В связи с этим нами было сконструировано устройство для проведения экспериментов по неупругому рассеянию с контролируемой механической нагрузкой, передаваемой образцу при низких температурах (см. Рисунок 47 в Главе 1), и проведены измерения магнитной структуры и степени монодоменности монокристаллических образцов в системе  $BaFe_{2-x}T_xAs_2$  (T = Ni, Co) [A74,A76], в том числе с целью подготовки будущих экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. В частности, получены количественные данные об увеличении локализованного магнитного момента и температуры упорядочения при увеличении механической нагрузки, причем легирование существенно повышает чувствительность магнитных свойств к одноосной нагрузке.

В нашем эксперименте [A77] на электронно-недодопированном образце NaFe<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>As в семействе "111" мы провели измерения на образце, помещенном в специальное устройство для создания одноосного давления, в котором образец был охлажден, а также в том же устройстве, но без давления, в тех же экспериментальных условиях. Образец получился лишь частично моно-доменным, но с достаточной разницей в интенсивности от обоих доменов, чтобы установить, что оба резонанса - и низко энергетический, и высокоэнергетический - наблюдаются только на векторе  $Q_{AF}$ =(1,0), Рисунок 85.

Это наблюдение можно связать с орбитальной чувствительностью магнитного спектра, возникающей из-за расщепления орбиталей  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  под действием структурной деформации ромбического типа, что известно из экспериментов по ARPES. Эффект связан с со смешанным орбитальным характером поверхности Ферми, как показано на Рисунке 85, и анизотропным характером сверхпроводящей щели  $\Delta_{xy} \neq \Delta_{xz} \neq \Delta_{yz}$  [481], что приводит к возникновению двух резонансов при разной энергии. Соответственно, при различии энергий орбиталей вклад от внутриорбитальных переходов ( $d_{yz} - d_{yz}$ ) и ( $d_{xz} - d_{xz}$ ) будет отличаться от вклада межорбитальных переходов ( $d_{yz} - d_{xy/xz}$ ), то есть появится разный вид магнитного спектра при  $\mathbf{Q}_1$ =(1,0) и  $\mathbf{Q}_2$ =(0,1). Конкретный вид спектра и наблюдаемое подавление резонанса на векторе  $\mathbf{Q}_2$  должно определяться изменившимися условиями нестинга (nesting) для изменившихся участков поверхности Ферми при структурной деформации. Отметим, что в образце под одноосным давлением мы видим появление анизотропии высокоэнергетического резонанса уже выше  $T_s$ ,



Рисунок 85. Слева вверху: электронная фазовая диаграмма соединений NaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>As в семействе "111" с указанием состава исследованного образца в области сосуществования статического антиферромагнетизма и сверхпроводимости. Поверхность Ферми с выделенным весом отдельных орбиталей: при вырождении орбиталей  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  электронные переходы на векторах  $Q_1=(1,0)$  и  $Q_2=(0,1)$  неразличимы, но под одноосной нагрузкой (в направлении К) вырождение снимается (разный цветовой код). Справа: экспериментальные данные на частично однодоменном образце под одноосным давлением - пропорциональность упругой и неупругой интенсивности указывает на присутствие обоих резонансов только на векторе  $Q_1$ .

что может быть связано в возникновением нематического состояния электронной жидкости, как утверждается в [392].

В результате проведенных исследований спектров магнитных возбуждений сверхпроводящих соединений на основе железа определена симметрия импульсного распределения резонансной интенсивности как соответствующая пространственному расположению только ионов железа, без учета структурных позиций других, немагнитных, ионов в семействе сверхпроводящих фаз  $BaFe_{2-x}T_xAs_2$  (T = Ni, Co). Экспериментально обнаружен магнитный резонанс В новом селенидном сверхпроводнике Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> (семейство "245") и получено его описание в рамках той же модели для сверхпроводящих металлов с электрон-электронными магнитными взаимодействиями, которая успешно применялась к купратам. Установлено изменение формы магнитной интенсивности и положения ее максимума по отношению к

удвоенной сверхпроводящей щели в зависимости от концентрации изовалентного замещения селена на серу, что может свидетельствовать об необычном изменении типа сверхпроводящего спаривания  $S^{\pm} - S^{++}$ . Показана анизотропия импульсного распределения двойного резонанса в специально приготовленном квази-однодоменном образце NaFe<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>As семейства "111" в условиях одноосного механического напряжения. Изготовлено и опробовано устройство для получения однодоменных образцов с последующим снятием одноосного напряжения при низкой температуре. Для ряда несверхпроводящих фаз семейств "111", "122", "245" получены и уточнены параметры спектральных распределений магнитной интенсивности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Фононные спектры группы новых сверхпроводящих соединений со сложными кристаллическими решетками  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,  $Nd_2CuO_4$ ,  $Pr_2CuO_4$  в значительной мере соответствуют представлениям об ионном типе связи с экранировкой полярных колебаний при введении подвижных зарядов;

2. Установлено наличие определенных аномалий в спектрах, связанных с электронфононным взаимодействием при введении свободных зарядов. В то же время совокупность данных и сравнение с другими сверхпроводящими или аналогичными несверхпроводящими материалами в семействах «обычных» и «необычных» сверхпроводников свидетельствуют о недостаточности электрон-фононного механизма спаривания для объяснения высоких температур сверхпроводящего перехода.

3. Показано, что наличие магнитных фазовых переходов в  $Nd_2CuO_4$  и различие спектров низкоэнергетических магнитных возбуждений в  $Nd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$  определяется особенностями магнитного поведения ионов P3M в этих двух соединениях, которые учитываются в предложенной модели магнитной динамики этого класса соединений на основе обменных взаимодействий псевдо-дипольного типа.

4. Установлено наличие фазового перехода при нулевой температуре в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> в зависимости от магнитного поля (квантовая критическая точка), предсказанного в нашей модели псевдо-дипольных взаимодействий, и определены критические индексы для спектрального веса и корреляционной длины квантовых критических флуктуаций.

5. Установлено, что магнитный резонанс и универсальная форма дисперсии ниспадающей ветви резонансной интенсивности наблюдается в различных семействах  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  и  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$  двухслойных высокотемпературных сверхпроводников и, соответственно, не является исключительным или случайным свойством одной системы.

6. В дополнение к известному резонансу в «акустическом» канале рассеяния обнаружен также симметричный ему «оптический» резонанс, присущий всем двуслойным сверхпроводникам, а также установлена универсальность формы дисперсии ниспадающей ветви резонансной интенсивности различных семействах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>.

7. Успешное количественное описание резонансной интенсивности в акустическом канале в зависимости от импульса и электронной концентрации обосновывает теоретический подход, в котором резонанс появляется за счет электрон-электронного взаимодействия в системе свободных зарядов ниже удвоенной *d*-волновой сверхпроводящей щели, определяющей импульсно-зависящую границу электронно-дырочного континуума.

8. На примере семейства "122" сверхпроводящих фаз  $BaFe_{2-x}T_xAs_2$  (T = Ni, Co) определена симметрия импульсного распределения резонансной интенсивности как соответствующая пространственному расположению только ионов железа, без учета структурных позиций других, немагнитных, ионов.

9. Экспериментально обнаружен магнитный резонанс в новом селенидном сверхпроводнике Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> семейства "245" и получено его описание в рамках той же модели для сверхпроводящих металлов с электрон-электронными магнитными взаимодействиями, которая успешно применялась к купратам.

10. Установлены анизотропия и изменение формы импульсного распределения магнитной интенсивности в сверхпроводниках семейств "111" и "245", связанные с участием различных электронных орбиталей в формировании спектральной плотности магнитной восприимчивости в сверхпроводящих соединениях на основе железа.

В итоге мы видим, что «необычные» сверхпроводники, несмотря на сравнительно сложные кристаллические структуры, оказались достаточно простыми с точки зрения межатомных взаимодействий с ограниченным проявлением электрон-фононных эффектов. В то же время электрон-электронные взаимодействия, определяющие магнитные спектры со спиновым резонансом, имеют явную связь со сверхпроводящим состоянием и должны быть вовлечены в формирование высокотемпературной сверхпроводимости.

В результате проведенных работ получены экспериментальные данные о спектрах элементарных возбуждений высокотемпературных сверхпроводников на основе меди и железа, которые представляют собой необходимый набор сведений для оценки роли фононных и электронных подсистем в формировании сверхпроводящих свойств этих соединений. Основная движущая идея об утверждении ведущей роли электронэлектронных взаимодействий в противовес электрон-фононным пока не нашла бесспорного подтверждения в представленных здесь и во всех других работах по этой тематике. В то же время получены ответы на многие вопросы, поставленные в начале эпохи высокотемпературной сверхпроводимости и возникшие по ходу исследований. С точки зрения «обычных» межатомных взаимодействий, существенных для спектра колебаний кристаллической решетки, новые структурно сложные материалы держатся преимущественно ионными связями, экранированными подвижными носителями заряда. Аномалии на кривых дисперсии фононов, явно связанные с электрон-фононным взаимодействием, присутствуют, равно как и ангармонизм колебаний, однако их возможный вклад в механизм электронного спаривания оценивается как недостаточный для особо высоких температур сверхпроводящего перехода. Сильные электронэлектронные корреляции, условиях существенного превосходства энергии В взаимодействия над энергией свободного перемещения зарядов при существенно двумерной геометрии ключевых структурных блоков, играют центральную роль в исследованиях сегодняшнего дня. В первую очередь они выражаются в виде спектров магнитных возбуждений, которые определяются сильнейшими антиферромагнитными ближайшими связями между ионами В плоскостях. Часть этих спектров

трансформируются особым и универсальным образом при переходе в сверхпроводящее состояние. Нам удалось показать, что магнитный резонанс тесно связан именно со сверхпроводящим переходом в различных семействах новых материалов. Особую роль при этом сыграли специально приготовленные образцы, в которых структурно анизотропные домены максимально разделены и стало возможным изучение особых электронных состояний, поляризованных в поле структурных деформаций. Важным моментом стал отбор подходящих теоретических моделей для описания наблюдаемых спектров магнитных флуктуаций. Предпочтение сейчас отдаются представлениям о резонансе, как о связанном состоянии в металлической системе со сверхпроводящими свойствами, «вытянутом» электрон-электронными (магнитными) взаимодействиями под электронно-дырочный континуум. Эта модель успешно используется для описания магнитных корреляций в соединениях на основе меди и железа. Однако эта модель должна быть лучше обоснована, поскольку она исходит из представлений об обычном реальные металлические состояния изучаемых металле. тогла как В новых сверхпроводниках далеки от обычных.

В дальнейшем представляется наиболее перспективным выявление роли анизотропных взаимодействий, которые важны для понимания соотношения различных упорядочений, происходящих в кристаллической решетке и в электронной подсистеме, которые конкурируют между собой и со сверхпроводящим состоянием. Здесь центральную роль должны сыграть именно однодоменные образцы с контролируемой степенью механический напряжений. Кроме того, представляется важной подробное изучение различных фаз в новых материалах от степени электронного легирования, поскольку изменения их свойств и характерных режимов на электронных фазовых диаграммах может происходить в исключительно узких областях электронных концентраций. Будущим исследованиям предстоит также ответить на вопрос, если «склеивающие» электронные пары возбуждения не являются магнитным резонансом, каковы ли те электронные состояния, которые ответственны за сверхпроводящее спаривание, существуют ли они уже в нормальном состоянии до перехода или же они формируются непосредственно при этом переходе.

Я хочу выразить глубокую благодарность моему учителю, наставнику и коллеге, академику Александру Юрьевичу Румянцеву за интерес к работе и поддержку, моему коллеге, соавтору и учителю Петру Петровичу Паршину, всем коллегам из Лаборатории нейтронных исследований твердого тела в Институте атомной энергии им. И.В.Курчатова, с кем зарождались и проводились первые исследования, за дружеские учение делу: Н.Л.Митрофанов, В.А.Соменков, С.Ш.Шильштейн, контакты И М.Г.Землянов, В.П.Глазков, А.В.Иродова, П.А.Алексеев, Н.АЧерноплеков и многие другие. Я благодарен моим многочисленным коллегам и соавторам из различных международных исследовательских центров, без которых трудно представить успешное выполнение всех работ: J.Rossat-Mignod, Ph.Bourges, D.Petitgrand, Y.Sidis, H.Casalta и их аспиранты M.d'Astuto, S.Pailhès, B.Fauqué из Лаборатории Леона Бриллюэна в Центре исследований г.Сакле, Франция; В.Кеітег из Института Макса Планка в г.Штуттгарте, Германия и его аспиранты и "post-doc"-и: H.F.Fong, V.Hinkov, D.S.Inosov, D.Haug, J.T.Park, T.Loew, Y.Li; а также L.Pintschovius, W.Reichardt, M.Braden из Института технологии в г.Карлсруэ, Германия и коллеги по работе в Институте Лауэ-Ланжевена в г. Гренобль, Франция: J.Kulda, L.-P.Regnault, B.Dorner и другие. Я признателен своим С.Б.Вахрушеву (Физико-Технический научным консультантам институт ИM. Санкт-Петербург) А.Ф.Иоффе, Г. И А.В.Филимонову (Санкт-Петербургский Политехнический Университет, г.Санкт-Петербург) и всем коллегам из СПбПУ за внимание и поддержку, без которых нельзя было бы представить эту работу завершенной. Я благодарен своей жене Светлане за многолетнее терпение и понимание, что неоценимо для этой работы и не только.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

BTCП (HTSC)	Высокотемпературная сверхпроводимость (High-Temperature Superconductivity)
<b>FKIII (BCS)</b>	теория Барлина-Купера-Шриффера (Bardeen – Cooper – Schrieffer theory)
T.	температура сверхпроволящего перехода
T <sub>N</sub>	температура антиферромагнитного упорядочения или температура Нееля
14	
AFM	Антиферромагнетик (antiferromagnet)
SC	Сверхпроводимость (superconductivity)
PG	Псевдо-щелевой (pseudo-gap)
FL	Ферми-жидкость (Fermi-liquid)
MFL	Ограниченная Ферми-жидкость, теория (theory of Marginal Fermi-liquid)
SG	Спиновое стекло (spin glass)
RVB	Резонирующая валентная связь, теория (theory of Resonating Valence Bond)
AB	«разрыхляющее» состояние (anti-bonding state)
NB	несвязывающее состояние (non-bonding state)
В	связывающее состояние (bonding state)
ZRS	синглет Жанга-Райса (Zhang-Rice singlet)
ARPES	электронная спектроскопия с угловым разрешением
	(Angle-Resolved Photoemission Electron Spectroscopy)
TAS	трехосный спектрометр (three-axis spectrometer)
INS	неупругое pacceяние нейтронов (inelastic neutron scattering)
Y-123	соединения семейства купратных сверхпроводников YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>
YBCO	соединения семейства купратных сверхпроводников YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>
LaSCO	соединения семейства купратных сверхпроводников La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>
PCO	соединение $Pr_2CuO_4$
PCCO	соединения семейства купратных сверхпроводников Pr <sub>2-x</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>
NCO	соединение $Nd_2CuO_4$
NCCO	соединения семейства купратных сверхпроводников Nd <sub>2-x</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>
BiSCO	соединения семейства купратных сверхпроводников $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$
Bi-2212	соединение $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$
Tl-2201	соединение $Tl_2Ba_2CuO_{6+d}$
1111	
	семейство сверхпроводников на основе железа состава типа LaOFeAs
	семейство сверхпроводников на основе железа состава типа NaFeAs
11	семейство сверхпроводников на основе железа состава типа FeTe или FeSe
122	семейство сверхпроводников на основе железа состава типа AFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>
	(A = Ca, Ba, Sr)
Ba-122	семейство сверхпроводников на основе железа состава типа BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>
245	семейство сверхпроводников на основе железа состава типа $A_2Fe_4Se_5$ (A=K Rb)
	(11 15, 10)
мэВ (meV)	милли-электрон-Вольт (milli-electron-Volt); $1 \text{ мэB} = 1.602 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$
эB (eV)	электрон-Вольт (electron-Volt) $1 \ _{3}B = 1.602 \ 10^{-12} \ Дж$
ТГц (THz)	тера-Герц (tera-Hertz) 1 $\Gamma$ ц = 1 сек <sup>-1</sup>
кбар (kbar)	кило-бар (kilo-bar) 1 кбар = $10^3$ бар = $10^3$ атм
ГПа (GPa)	гига-Паскаль (giga-Pascal) 1 ГП $a = 10^4$ бар = 10 кбар

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- А1. В.П. Глазков, А.С.Иванов, А.В.Иродова, Н.Л.Митрофанов, А.Ю.Румянцев, В.А.Соменков, С.Ш.Шильштейн, В.И.Воронин, В.Л.Кожевников, С.М.Чешницкий, В.А.Фокиев. Исследование структуры La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> методом дифракции нейтронов. // Письма в ЖЭТФ, 1987, т.46, приложение, с.222-225.
- А2. В.А.Соменков, В.П.Глазков, А.С.Иванов, А.В.Иродова, Г.В.Ласкова, Н.Л.Митрофанов, А.Ю.Румянцев, В.П.Соменкова, С.Ш.Шильштейн. Структурный переход в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. // Письма в ЖЭТФ, 1987, т.46, вып.9, с.359-362.
- А3. Н.Л.Митрофанов, А.С.Иванов, А.В.Иродова, А.Ю.Румянцев, В.А.Соменков,
   О.К.Мельников, А.Б.Быков. Доменная структура монокристаллов оксидных соединений на основе меди. //
  - ФТТ, 1989, т.31, вып.4, с.256-258.
- A4. A.S.Ivanov, N.L.Mitrofanov, A.Yu.Rumiantsev, N.A.Chernoplekov, A.V.Bykov, O.K.Mel'nikov Phonon dispersion and soft phonon modes in La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4-y</sub>. // Physica B, 1989, vol.156-157, p.910-911.
- A5. L.Pintschovius, N.Pyka, W.Reichardt, A.Yu.Rumiantsev, A.S.Ivanov, N.L.Mitrofanov. Inelastic neutron scattering study of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Progress in High Temperature Superconductivity, World Scientific, 1990, vol.21, p.36-46.
- A6. L.Pintschovius, W.Reichardt, A.Rumiantsev, A.Ivanov, N.Mitrofanov. Lattice dynamics of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. // In: "Effects of Strong Disordering in HTSC", Moscow 1990. Proceedings of the International Workshop, Zarechny, USSR. p.286-292.
- A7. L.Pintschovius, W.Reichardt, A.Rumiantsev, A.Ivanov, N.Mitrofanov. Lattice dynamics of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. // Proceedings of the International Seminar on High Temperature Superconductivity, Dubna, USSR, 1990, p.32-46.
- А8. А.С.Иванов, Н.Л.Митрофанов, А.Ю.Румянцев, Л.Пинтсчовиус, Н.Пюка, В.Рейхардт. Кривые дисперсии фононов в Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // ФНТ, 1991, т.17, н.10, с.1300-1303.
- А9. А.С.Иванов, Н.Л.Митрофанов, А.Ю.Румянцев, Л.Пинтсчовиус, В.Рейхардт. Поиск аномалий Кона в La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4-y</sub>. // ФНТ, 1991, т.17, н.10, с.1303-1307.
- А10. А.С.Иванов, Н.Л.Митрофанов, А.Ю.Румянцев, Л.Пинтсчовиус, В.Рейхардт. Поиск аномалий Кона в La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4-y</sub>. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1991, т.4, н.10, с.1884-1891.
- A11. L.Pintschovius, N.Pyka, W.Reichardt, A.Yu.Rumiantsev, N.L.Mitrofanov, A.S.Ivanov, G.Collin, P.Bourges. Lattice dynamical studies of HTSC materials. // Physica B, 1991, vol.174, p.323-329.
- A12. L.Pintschovius, N.Pyka, W.Reichardt, A.S.Ivanov, A.Yu Rumiantsev, N.L.Mitrofanov. Lattice dynamics in copper based oxides. // Proceedings of the 4th Bilateral Soviet-German Seminar on High-Temperature Superconductivity. St.-Petersburg, USSR, 1991, p.101-104.
- A13. L.Pintschovius, N.Pyka, W.Reichardt, A.Yu.Rumiantsev, N.L.Mitrofanov, A.S.Ivanov, G.Collin, P.Bourges. Lattice dynamical studies of HTSC materials. // Physica C, 1991, vol.185-189, p.156-161.
- A14. N.Pyka, N.L.Mitrofanov, P.Bourges, L.Pintschovius, W.Reichardt, A.Yu.Rumiantsev, A.S.Ivanov Inelastic-neutron-scattering study of a soft rotational mode in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Europhys. Lett., 1992, vol.18, n.8, p.711-716.
- A15. P.Bourges, A.S.Ivanov, D.Petitgrand, J.Rossat-Mignod, L.Boudarene. Two-dimensional antiferromagnetic excitations in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Physica B, 1993, vol.186-188, p.925-927.
- A16. W.Reichardt, L.Pintschovius, N.Pyka, P.Schweiss, A.Erb, P.Bourges, G.Collin, J.Rossat-Mignod, I.Y.Henry, A.S.Ivanov, N.L.Mitrofanov, A.Yu.Rumiantsev Anharmonicity and electron-phonon coupling in cuprate superconductors studied by inelastic neutron scattering. // J. of Superconductivity, 1994, vol.7, No.2, p.399-407.

- А17. С.Ш.Шильштейн, А.С.Иванов, В.А.Соменков. Кулоновское расщепление атомных слоев в решетках слоистых купратов и никелатов. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1994, т.7, н.5, с.903-922.
- A18. M.Braden, W.Reichardt, A.S.Ivanov, A.Yu.Rumiantsev. Phonon dispersion curves of Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub>. // Physica C, 1994, vol.235-240, Part II, p.1167-1168.
- A19. L.Pintschovius, W.Reichardt, A.Yu.Rumiantsev, A.S.Ivanov, N.L.Mitrofanov. Search for electron-phonon coupling induced linewidths in La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>. // Physica C, 1994, vol.235-240, Part II, p.1251-1252.
- A20. P.Vigoureux, W.Paulus, M.Braden, A.Cousson, G.Heger, J.Y.Henry, V.Kvardakov, A.Ivanov, P.Galez. A systematic neutron diffraction study of RE<sub>2</sub>CuO<sub>4-d</sub> (RE = Pr, Nd, Eu). // Physica C, 1994, vol.235-240, Part II, p.1263-1264.
- A21. S.Sh.Shilstein, A.S.Ivanov, V.A.Somenkov. Coulomb splitting of atomic layers in crystal lattices of layered cuprates and nickelates. // Physica C, 1995, vol.245, p.181-185.
- A22. A.S.Ivanov, Ph.Bourges, D.Petitgrand, J.Rossat-Mignod. Spin dynamics in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Physica B, 1995, vol.213-214, p.60-62.
- A23. M.Braden, W.Reichardt, W.Schmidbauer, A.S.Ivanov, A.Yu.Rumiantsev. Lattice dynamics of (Ba/K)BiO<sub>3</sub>. // J. of Superconductivity, 1995, vol.8, No.5, p.595-598.
- А24. С.Ш.Шильштейн, А.С.Иванов. Определение зарядов ионов меди в иттрий-бариевых купратах на основе модели кулоновского расщепления слоев ВаО. // ФТТ, 1995, т.37, н.11, с.3268-3275.
- A25. А.С.Иванов, А.Ю.Румянцев. Исследование решеточных и магнитных возбуждений в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> методом неупругого рассеяния нейтронов. // Препринт ИАЭ-5951/9, РНЦ «Курчатовский институт», Москва, 1995, 37 с.
- A26. M.Braden, W.Reichardt, A.S.Ivanov, A.Yu.Rumiantsev. Anomalous dispersion of LO phonon branches in Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub>. // Europhys. Lett., 1996, vol.34, No.7, p.531-536.
- A27. H.Casalta, Ph.Bourges, D.Petitgrand, A.Ivanov. Low temperature magnetic excitations in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> single crystals studied by neutron scattering. // Sol. St. Comm., 1996, vol.100, No.10, p.683-686.
- A28. A.Ivanov, D.Petitgrand, P.Bourges, P.Alekseev. Dispersion of crystal field excitations in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Physica B, 1997, vol.234-236, p.717-718.
- A29. H.Casalta, P.Bourges, D.Petitgrand, M.d'Astuto, A.Ivanov. 2D magnetic behaviour of Nd in  $Nd_2CuO_4$  below  $T_N$ . // Physica B, 1997, vol.234-236, p.803-805.
- A30. D.Petitgrand, H.Casalta, P.Bourges, A.Ivanov. Low-energy magnetic excitations in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Physica B, 1997, vol.234-236, p.806-807.
- A31. P.Bourges, H.Casalta, A.S.Ivanov, D.Petitgrand. Superexchange coupling and spin susceptibility spectral weight in undoped monolayer cuprates. // Phys. Rev. Lett., 1997, vol.74, p.4906-4909.
- A32. H.Casalta, P.Bourges, M.d'Astuto, D.Petitgrand, A.Ivanov. Magnetic behavior of Nd in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> above 1.5 K. // Phys. Rev. B, 1998-I, vol.57, p.471-475.
- A33. S.V.Maleyev, D.Petitgrand, Ph.Bourges, A.S.Ivanov. Pseudodipolar interaction and antiferromagnetism in R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> compounds (R=Pr, Nd, Sm and Eu). // In: Itinerant Electron Magnetism: Fluctuation effects, eds. D.Wagner *et al*, 1998, Kluwer Acad. Publishers, p.67-87.
- A34. D.Petitgrand, S.V.Maleyev, Ph.Bourges, A.S.Ivanov. Pseudodipolar interaction and antiferromagnetism in R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> compounds (R=Pr, Nd, Sm and Eu). // Phys. Rev. B, 1999-II, vol.59, pp. 1079-1095.
- A35. M.d'Astuto, P.Bourges, H.Casalta, A.Ivanov, D.Petitgrand. Low energy magnetic dynamics of Nd-moments in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Physica B, 1999, vol.259-261, p.875-876.
- A36. A.S.Ivanov, P.Bourges, D.Petitgrand.
- In-plane copper spin wave gap in  $Pr_2CuO_4$ . // Physica B, 1999, vol.259-261, p.879-881.
- A37. S.V.Maleyev, D.Petitgrand, Ph.Bourges, A.S.Ivanov. Pseudodipolar interaction in noncollinear antiferromagnets and spin waves in Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Physica B, 1999, vol.259-261, p.870-874.

- A38. H.F.Fong, P.Bourges, Y.Sidis, L.P.Regnault, J.Bossy, A.Ivanov, D.L.Milius, I.A.Aksay, B.Keimer. Effect of nonmagnetic impurities on the magnetic resonance peak in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. // Phys. Rev. Lett., 1999, vol.82, No.9, p.1939-1942.
- A39. H.F.Fong, P.Bourges, Y.Sidis, L.P.Regnault, A.Ivanov, G.D.Gu, N.Koshizuka, B.Keimer. Neutron scattering from magnetic excitations in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>. // Nature, 1999, vol.398, p. 588-591.
- A40. Ph.Bourges, Y.Sidis, H.F.Fong, B.Keimer, L.P.Regnault, J.Bossy, A.S.Ivanov, D.L.Milius, I.A.Aksay. Spin dynamics in high-Tc superconductors. // AIP Conf. Proc., 1999, v.483, p.207-212.
- А41. П.П.Паршин, М.Г.Землянов, А.С.Иванов, Л.Д.Шустов, Г.Шобер. Колебания атомов меди в Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // ФТТ, 1999, т.41, вып.7, с.1149-1153.
- A42. B.Keimer, P.Bourges, H.F.Fong, Y.Sidis, L.P.Regnault, A.Ivanov, D.L.Milius, I.A.Aksay, G.D.Gu, N.Koshizuka. Resonant spin excitations in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> and Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>. // J. Phys. Chem. Sol., 1999, vol.60, No.8-9, p.1007-1011.
- A43. P.Bourges, Y.Sidis, H.F.Fong, L.P.Regnault, J.Bossy, A.Ivanov, B.Keimer. The spin excitation spectrum in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub>. // Science, 2000, vol.288, p.1234-1237.
- A44. N.M.Pyka, M.d'Astuto, A.Metz, A.S.Ivanov, M.Loewenhaupt, H.Casalta, D.Petitgrand, P.Bourges. High-resolution study of the supposed fourfould Nd spin-wave degeneracy of Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Phys. Rev. B, 2000-I, Vol.61, No.21, p.14311-14314.
- A45. H.F.Fong, P.Bourges, Y.Sidis, L.P.Regnault, J.Bossy, A.Ivanov, D.L.Milius, I.A.Aksay, B.Keimer Spin susceptibility in underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. // Phys. Rev. B, 2000-I, vol.61, n.21, p.14773-786.
- A46. Y.Sidis, P.Bourges, H.F.Fong, B.Keimer, L.P.Regnault, J.Bossy, A.Ivanov, B.Hennion, P.Gautier-Picard, G.Collin, D.L.Millius, I.A.Aksay Quantum impurities and the neutron resonance peak in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Ni versus Zn.-Phys. Rev. Lett., 2000, vol.84, No.25, p.5900-5903.
- A47. B.Keimer, P.Bourges, H.F.Fong, G.D.Gu, H.He, A.Ivanov, N.Koshizuka, B.Liang, C.T.Lin, L.-P.Regnault, Y.Sidis, E.Shoenherr. Spin excitations in cuprates: from underdoped to overdoped state. // Physica C, 2000, vol 341-348, p.2113–2116.
- A48. A.S.Ivanov, P.Bourges, D.Petitgrand, H.Casalta. High-energy spin dynamics in Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // J. Magn. Magn. Mater., 2001, vol. 226-230, p.485-486.
- A49. H.He, Y.Sidis, P.Bourges, G.D.Gu, A.Ivanov, N.Koshizuka, B.Liang, C.T.Lin, L.P.Regnault, E.Shoenherr, B.Keimer. Resonant spin excitations in an overdoped high temperature superconductor. // Phys. Rev. Lett., 2001, vol.86, No.8, p.1610-1613.
- A50. H.Hiraka, Y.Endoh, M.Fujita, Y.S.Lee, J.Kulda, A.Ivanov, R.J.Birgeneau. Spin fluctuations in the underdoped high-Tc cuprate La<sub>1.93</sub>Sr<sub>0.07</sub>CuO<sub>4</sub>. // J. Phys. Soc. Japan, 2001, vol.70, No.3, p.853-858.
- A51. Y.Sidis, Ph.Bourges, B.Keimer, L.-P.Regnault, J.Bossy, A.S.Ivanov, B.Hennion, P.Gautier-Picard, G.Collin. Magnetic resonance peak and non-magnetic impurities. // In: Open Problems in Strongly Correlated Electron Systems, Eds. J.Bonca et al, Kluwer Acad. Publ., 2001, p.59-68.
- A52. D.Petitgrand, A.S.Ivanov, S.V.Maleyev. Spin dynamics and magnetic order near the field-induced quantum critical point in Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. // Appl. Phys. A, 2002, vol.74 [Suppl.1], p.S853-S855.
- A53. S.Pailhès, Y.Sidis, P.Bourges, C.Ulrich, V.Hinkov, L.-P.Regnault, A.Ivanov, B.Liang, C.T.Lin, C.Bernhard, B. Keimer. Two resonant magnetic modes in an overdoped high *Tc* superconductor. // Phys. Rev. Lett., 2003, vol.91, p.237002(1-4).
- A54. A.Ivanov, D.Petitgrand. Critical scattering in a quasi-two-dimensional antiferromagnet. // J. Magn. Magn. Mater., 2004, vol.272-276, p.220-222.
- A55. V.Hinkov, S.Pailhès, P.Bourges, Y.Sidis, A.Ivanov, A.Kulakov, C.T.Lin, D.P.Chen, C.Bernhard, B.Keimer. Two-dimensional geometry of spin excitations in the high-transition-temperature superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. // Nature, 2004, vol.430, p.650-653.
- A56. S.Pailhès, Y.Sidis, P.Bourges, V.Hinkov, A.Ivanov, C.Ulrich, L.-P.Regnault, B.Keimer. Resonant magnetic excitations at high energy in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub>. // Phys. Rev. Lett., 2004, vol.93, p.167001(1-4).

- A57. S.Pailhès, C.Ulrich, B.Fauqué, V.Hinkov, Y.Sidis, A.Ivanov, C.T.Lin, B.Keimer, P.Bourges. Doping dependence of bilayer resonant spin excitations in (Y,Ca)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. // Phys. Rev. Lett., 2006, vol.96, p.257001(1-4).
- A58. A.Ivanov, D.Petitgrand. Critical scattering near quantum critical point in a quasi-2D antiferromagnet. // Physica B, 2006, vol.385-386, p.421-424.
- A59. L.Capogna, B.Fauqué, Y.Sidis, C.Ulrich, P.Bourges, S.Pailhès, A.Ivanov, J.L.Tallon, B.Liang, C.T.Lin, A.I.Rykov, B.Keimer. Odd and even magnetic resonant modes in highly overdoped Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>. // Phys. Rev. B, 2007, vol.75, p.060502(1-4).
- A60. V.Hinkov, P.Bourges, S.Pailhès, Y.Sidis, A.Ivanov, C.D.Frost, T.G.Perring, C.T.Lin, D.P.Chen, B.Keimer. Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor.-Nature Phys., 2007, vol.3, p.780-785.
- A61. Y.Sidis, S.Pailhès, V.Hinkov, B.Fauqué, C.Ulrich, L.Capogna, A.Ivanov, L.-P.Regnault, B.Keimer, P.Bourges. Inelastic neutron scattering study of spin excitations in the superconducting state of high temperature superconductors. // Comp. Rend. Phys., 2007, vol.8, p.745-762.
- A62. B.Fauqué, Y.Sidis, L.Capogna, A.Ivanov, K.Hradil, C.Ulrich, A.I.Rykov, B.Keimer, P.Bourges. Dispersion of the odd magnetic resonant mode in near-optimally doped Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>. // Phys. Rev. B, 2007, vol.76, p.214512(1-15).
- A63. V.Hinkov, D.Haug, B.Fauqué, P.Bourges, Y.Sidis, A.Ivanov, C.Bernhard, C.T.Lin, B.Keimer. Electronic liquid crystal state in the high-temperature superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub>. // Science, 2008, vol.319, p.597-600.
- A64. D.Haug, V.Hinkov, A.Suchaneck, D.S.Inosov, N.B.Christensen, C.Niedermayer, P.Bourges, Y.Sidis, J.T.Park, A.Ivanov, C.T.Lin, J.Mesot, B.Keimer.
   Magnetic-field-enhanced incommensurate magnetic order in the underdoped high-temperature superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub>. // Phys. Rev. Lett., 2009, vol.103, p.017001(1-4).
- A65. A.Suchaneck, V.Hinkov, D.Haug, L.Schulz, C.Bernhard, A.Ivanov, K. Hradil, C.T.Lin, P.Bourges, B.Keimer, Y.Sidis. Incommensurate magnetic order and dynamics induced by spinless impurities in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.6</sub>. // Phys. Rev. Lett., 2010, vol.105, p.037207(1-4).
- A66. V.Hinkov, C.T.Lin, M.Raichle, B.Keimer, Y.Sidis, P.Bourges, S.Pailhès, A.Ivanov. Superconductivity and electronic liquid-crystal states in twin-free YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> studied by neutron scattering. // European Phys. J., 2010, Special Topics, vol.188, p.113-129.
- A67. D.Haug, V.Hinkov, Y.Sidis, P.Bourges, N.B.Christensen, A.Ivanov, T.Keller, C.T.Lin, B.Keimer. Neutron scattering study of the magnetic phase diagram of underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. // New J. Phys., 2010, vol.12, p.105006(1-18).
- A68. J.T.Park, D.S.Inosov, A.Yaresko, S.Graser, D.L.Sun, Ph.Bourges, Y.Sidis, Yuan Li, J.-H.Kim, D.Haug, A.Ivanov, K.Hradil, A.Schneidewind, P.Link, E.Faulhaber, I.Glavatskyy, C.T.Lin, B.Keimer, V.Hinkov. Symmetry of spin excitation spectra in the tetragonal paramagnetic and superconducting phases of 122-ferropnictides. // Phys. Rev. B, 2010, vol.82, p.134503(1-18).
- A69. J.T.Park, G.Friemel, Yuan 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 Rb<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> single crystals. // Phys. Rev. Lett., 2011, vol.107, p.177005(1-5).
- A70. G.Friemel, J.T.Park, T.A.Maier, V.Tsurkan, Y.Li, J.Deisenhofer, H.A.Krug von Nidda, A.Loidl, A.Ivanov, B.Keimer, D.S.Inosov. Reciprocal-space structure and dispersion of the magnetic resonant mode in the superconducting phase of Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se single crystals. // Phys. Rev. B, 2012, vol.85, p.140511(1-5).
- A71. J.T.Park, G.Friemel, T.Loew, V.Hinkov, Y.Li, B.H.Min, D.L.Sun, A.Ivanov, A.Piovano, C.T.Lin, B.Keimer, Y.S.Kwon, D.S.Inosov. Similar zone-center gaps in the low-energy spin-wave spectra of Na<sub>1-d</sub>FeAs and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. // Phys. Rev. B, 2012, vol.86, p.024437(1-6).
- A72. Y.Xiao, S.Nandi, Y.Su, S.Price, H.-F.Li, Z.Fu, W.Jin, A.Piovano, A.Ivanov, K.Schmalzl, W.Schmidt, T.Chatterji, Th.Wolf, Th.Brückel. Magnetic anisotropic energy gap and low-energy spin wave excitation in the antiferromagnetic block phase of K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>. // Phys. Rev. B, 2013, vol.87, p.140408(R)(1-6).

- A73. D.S.Inosov, G.Friemel, J.T.Park, A.C.Walters, Y.Texier, Y.Laplace, J.Bobroff, V.Hinkov, D.L.Sun, Y.Liu, R.Khasanov, K.Sedlak, Ph.Bourges, Y.Sidis, A.Ivanov, C.T.Lin, T.Keller, B.Keimer. Possible realization of an antiferromagnetic Griffiths phase in Ba(Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. // Phys. Rev. B, 2013, vol.87, p.224425(1-16).
- A74. H.Man, X.Lu, J.S.Chen, R.Zhang, W.Zhang, H.Luo, J.Kulda, A.Ivanov, T.Keller, E.Morosan, Q.Si, P.Dai. Electronic nematic correlations in the stress-free tetragonal state of BaFe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>As<sub>2</sub>.-Phys. Rev. B, 2015, vol.92, p.134521(1-9).
- A75. Q.S.Wang, J.T.Park, Y.Feng, Y.Shen, Y.Q.Hao, B.G.Pan, J.W.Lynn, A.Ivanov, S.X.Chi, M.Matsuda, H.B.Cao, R.J.Birgeneau, D.V.Efremov, J.Zhao.
  Transition from sign-reversed to sign-preserved cooper-pairing symmetry in sulfur-doped iron selenide superconductors. // Phys. Rev. Lett., 2016, vol.116, p.197004(1-5).
- A76. D.W.Tam, Y.Song, H.Man, S.C.Cheung, Z.P.Yin, X.G.Lu, W.Y.Wang, B.A.Frandsen, L.A.Liu, Z.Z.Gong, T.U.Ito, Y.P.Cai, M.N.Wilson, S.L.Guo, K.Koshiishi, W.Tian, B.Hitti, A.Ivanov, Y.Zhao, J.W.Lynn, G.M.Luke, T.Berlijn, T.A.Maier, Y.J.Uemura, P.C.Dai. Uniaxial pressure effect on the magnetic ordered moment and transition temperatures in BaFe<sub>2-x</sub>T<sub>x</sub>As<sub>2</sub> (T = Co, Ni). // Phys. Rev. B, 2017, vol.95, p.060505(R)(1-6).
- A77. W.Y.Wang, J.T.Park, R.Yu, Y.Li, Y.Song, Z.Y.Zhang, A.Ivanov, J.Kulda, P.C.Dai. Orbital selective neutron spin resonance in underdoped superconducting NaFe<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>As. // Phys. Rev. B, 2017, vol.95, p.094519(1-6).

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J.G.Bednorz, K.A.Müller, Z. Phys. B, v.64, p.189-193 (1986).
- [2] J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, Phys. Rev. Lett., v.106, p.162-164 (1957).
- [3] J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, Phys. Rev., v.108, p.1175-1204 (1957).
- [4] L.N.Cooper, Phys. Rev., v.104(4), p.1189-1190 (1956).
- [5] Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский: *Статистическая физика* (часть 2, гл.V, § 54), в серии Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц: Теоретическая физика, т. IX. Москва, "Наука" (1978).
- [6] N.F.Berk, J.R.Schrieffer, Phys. Rev. Lett., v.17(8), p.433-435 (1966).
- [7] P.C.E.Stamp, J. Phys. F: Met. Phys. v.15, p.1829-1865 (1985).
- [8] D.J.Scalapino, E.Loh, J.E.Hirsch, Phys. Rev. B., v.34(11), p.8190-8192 (1986).
- [9] J.Rossat-Mignod, L.P.Regnault, C.Vettier, P.Bourges, P.Burlet, J.Bossy, J.Y.Henry, G.Lapertot, Physica C, v.185-189, p.86-92 (1992).
- [10] C.C.Tsuei, J.R.Kirtley, Rev. Mod. Phys., v.72(4), p.969-1011 (2000).
- [11] M.Eschrig, Adv. Phys., v.55, p.47-183 (2006).
- [12] Y.Kamihara, H.Hiramatsu, M.Hirano, R.Kawamura, H.Yanagi, T.Kamiya, H.Hosono, J. Amer. Chem. Soc., v.128, p.10012-10013 (2006).
- [13] H.Kito, H.Eisaki, A.Iyo, J. Phys. Soc. Japan, v.77, p.063707(1-3) (2008).
- [14] Z.-A.Ren, W.Lu, J.Yang, W.Yi, X.-L.Shen, Z.-C.Li, G.-C.Che, X.-L.Dong, L.-L.Sun, F.Zhou, Z.-X.Zhao, Chin. Phys. Lett., v.25, p.2215-2216 (2008).
- [15] C.Wang, L.Li, S.Chi, Z.Zhu, Z.Ren, Y.Li, Y.Wang, X.Lin, Y.Luo, S.Jiang, X.Xu, G.Cao, Z.Xu, Europhys. Lett., v.83, p.67006 (2008).
- [16] D.C.Johnston, Adv. Phys., v.59, p.803-1061 (2010).
- [17] A.D.Christianson, E.A.Goremychkin, R.Osborn, S.Rosenkranz, M.D.Lumsden, C.D.Malliakas, I.S.Todorov, H.Claus, D.Y.Chung, M.G.Kanatzidis, R.I.Bewley, T.Guidi, Nature, v.456, p.930-931 (2008).
- [18] D.S.Inosov, J.T.Park, P.Bourges, D.L.Sun, Y.Sidis, A.Schneidewind, K.Hradil, D.Haug, C.T.Lin, B.Keimer, V.Hinkov, Nature, v.6, p.178-181 (2010).
- [19] M.M.Korshunov, I.Eremin, Phys. Rev. B, v.78, p.140509(R)(1-4) (2008).

- [20] Superconducting Materials: Conventional, Unconventional and Undetermined. Edited by J.E.Hirsch, M.B.Maple and F.Marsiglio: Special issue of Physica C, v.514, p.1-443 (2015).
- [21] A.Damascelli, Z.Hussain, Z.-X.Shen, Rev. Mod. Phys., v.75, p.473-541 (2003).
- [22] N.F.Mott, Proc. Phys. Soc., v.49, p.72-73 (1937);
- [23] N.F.Mott, Proc. Phys. Soc. A, v.62, p.416-422 (1949).
- [24] N.F.Mott, Z.Zinamon, Rep. Prog. Phys., v.33, p.881-940 (1970).
- [25] N.F.Mott, Rep. Prog. Phys., v.47, p.909-923 (1984).
- [26] D.J.Scalapino, Phys. Rep., v.250, p.329-365 (1995).
- [27] N.Bulut, D.J.Scalapino, S.R.White, Physica C, v.246, p.85-94 (1995).
- [28] D.J.Scalapino, J. Phys .Chem. Sol., v.56, p.1669-1672 (1995).
- [29] P.A.Lee, N.Nagaosa, X.-G.Wen, Rev. Mod. Phys., v.78, p.17-85 (2006).
- [30] T.A.Maier, D.Poilblanc, D.J.Scalapino, Phys. Rev. Lett., v.100, p.237001(1-4) (2008).
- [31] D.J.Scalapino, Rev. Mod. Phys., v.84, p.1383-1416 (2012).
- [32] A.Alexandrov, J.Ranninger, Phys. Rev. B, v.24, p.1164-1169 (1981).
- [33] A.S.Alexandrov, N.F.Mott, Rep. Prog. Phys., v.57, p.1197-1288 (1994).
- [34] A.S.Alexandrov, Phys. Rev.B., v.53, p.2863-2869 (1996).
- [35] R.B.Laughlin, Phys. Rev. B, v.89, p.035134(1-19) (2014).
- [36] P.W.Anderson, Science, v.235, p.1196-1198 (1987).
- [37] N.Nagaosa, P.A.Lee, Phys. Rev. B, v.45, p.966-970 (1992).
- [38] H.Ding, T.Yokoya, J.C.Campuzano, T.Takahashi, M.Randeria, M.R.Norman, T.Mochiku, K.Kadowaki, J.Giapintzakis, Nature, v.382, p.51-54 (1996).
- [39] A.G.Loeser, Z.-X.Shen, D.S.Dessau, D.S.Marshall, C.H.Park, P.Fournier, A.Kapitulnik, Science, v.273, p.325-329 (1996).
- [40] C.M.Varma, Phys. Rev. B, v.55, p.14554-14579 (1997);
- [41] C.M.Varma, Phys. Rev. Lett., v.83, p.3538-3541 (1999);
- [42] C.M.Varma, Phys. Rev. B, v.61, p.R3804-3807 (2000);

- [43] J.M.Tranquada, B.J.Sternlieb, J.D.Axe, Y.Nakamura, S.Uchida, Nature, v.375, p.561-563 (1995).
- [44] J.M.Tranquada, AIP Conf. Proc., v.1550, p.114-187 (2013).
- [45] Y.Ando, K.Segawa, S.Komiya, A.N.Lavrov, Phys. Rev. Lett., v.88, p.137005(1-4) (2002).
- [46] Y.Kohsaka, C.Taylor, K.Fujita, A.Schmidt, C.Lupien, T.Hanaguri, M.Azuma, M.Takano, H.Eisaki, H.Takagi, S.Uchida, J.C.Davis, Science, v.315, p.1380-1385 (2007).
- [47] V.J.Emery, S.A.Kivelson, Nature Lett., v.374, p.434-437 (1995).
- [48] S.A.Kivelson, E.Fradkin, V.J.Emery, Nature Lett., v.393, p.550-553 (1998).
- [49] S.A.Kivelson, I.P.Bindloss, E.Fradkin, V.Oganesyan, J.M.Tranquada, A.Kapitulnik, C.Howald, Rev. Mod. Phys., v.75, p.1201-1241 (2003).
- [50] M.Vojta, Adv. Phys., v.58, p.699-820 (2009).
- [51] C.M.Varma, Phys. Rev. B, v.73, p.155113(1-17) (2006).
- [52] B.Keimer, S.A.Kivelson, M.R.Norman, S.Uchida, J.Zaanen, Nature, v.518, p.179-186 (2015).
- [53] B.Fauqué, Y.Sidis, V.Hinkov, S.Pailhès, C.T.Lin, X.Chaud, P.Bourges, Phys. Rev. Lett., v.96, p.197001(1-4) (2006).
- [54] E.Fradkin, S.A.Kivelson, J.M.Tranquada, Rev. Mod. Phys., v.87, p.457-482 (2015).
- [55] G.Shirane, J.D.Axe, R.J.Birgeneau, Sol. St. Comm., v.9, p.397-400 (1971).
- [56] J.D.Axe, G.Shirane, Phys. Rev. B, v.8, p.1965-1977 (1973).
- [57] M.R.Norman, Science, v.332, p.196-200 (2011).
- [58] M.R.Norman, *Novel Superfluids*, vol.2, eds. K.H.Bennemann and J.B.Ketterson, Oxford Univ. Press, Oxford (2014), p. 23-79.
- [59] В.Ф.Турчин, Медленные нейтроны. Москва: Госатомиздат (1963).
- [60] И.И.Гуревич, Л.В.Тарасов, Физика нейтронов низких энергий. Москва: Наука (1965).
- [61] Ю.А.Изюмов, Р.П.Озеров, Магнитная нейтронография. Москва: Наука (1966).
- [62] Нейтроны и твердое тело. В 3-х томах под общей редакцией Р.П.Озерова. Москва: Энергоатомиздат. т.1. Структурная нейтронография (1979);
   т.2. Нейтронография магнетиков (1981); т.3. Нейтронная спектроскопия (1983).
- [63] P.A.Egelstaff, *Thermal neutron scattering*. Academic Press London (1965).
- [64] G.L.Squires, *Thermal neutron scattering*. Cambridge Univ. Press (1978).
- [65] S.W.Lovesey // Theory of neutron scattering from condensed matter. Clarendon Press, Oxford (1984); v.1 Nuclear scattering; v.2 Polarization effects and magnetic scattering.
- [66] Л.П.Горьков, ЖЭТФ, т.36, с.1918-1923 (1959) {Sov. Phys. JETP, v.36, p.1364-1367 (1959)}.

217

- [67] В.Л.Гинзбург, Л.Д.Ландау, ЖЭТФ, т.20, с.1064 (1950);
   или: Л.Д.Ландау, *Собрание трудов*, ред. Е.М.Лифшиц, И.М.Халатников, Москва: Наука (1969), т.2, с.126-152.
- [68] Н.Н.Боголюбов, ЖЭТФ, т.34, с.58-65 (1958); {Sov. Phys. JETP, v.34, p.41-46 (1958)}.
- [69] Н.Н.Боголюбов, ЖЭТФ, т.34, с.73-79 (1958); {Sov. Phys. JETP, v.34, p.51-55 (1958)}.
- [70] А.Б.Мигдал, ЖЭТФ, т.34, с.1438-1446 (1958); {Sov. Phys. JETP, v.34, p.996-1001 (1958)}.
- [71] Г.М.Элиашберг, ЖЭТФ, т.38, с.966-976 (1960); {Sov. Phys. JETP, v.11, p.696-702 (1960)};
- [72] Г.М.Элиашберг, ЖЭТФ, т.39, с.1437-41 (1961); {Sov. Phys. JETP, v.12, p.1000-02 (1961)}.
- [73] J.R.Schrieffer, D.J.Scalapino, J.W.Wilkins, Phys. Rev. Lett., v.10, p.336-339 (1963).
- [74] W.L.McMillan, Phys. Rev., v.167(2), p.331-344 (1968).
- [75] P.B.Allen, R.C.Dynes, Phys. Rev. B, v.12, p.905-922 (1975).
- [76] P.W.Anderson, B.T.Matthias. Superconductivity. Science, v.144, p.373-381 (1964).
- [77] N.Emery, C.Hérold, M.d'Astuto, V.Garcia, Ch.Bellin, J.F.Marêché, P.Lagrange, G.Loupias, Phys. Rev. Lett., v.95, p.087003(1-4) (2005).
- [78] R.J.Cava, H.Takagi, B.Batlogg, H.W.Zandbergen, J.J.Krajewski, W.F.Peck, R.B.Van Dover, R.J.Felder, T.Siegrist, K.Mizuhashi, J.O.Lee, E.Eisaki, S.A.Carter, S.Uchida, Nature Lett., v.367, p.146-148 (1994).
- [79] K.Tanigaki, T.W.Ebbesen, S.Saito, J.Mizuki, J.S.Tsai, Y.Kubo, S.Kuroshima, Nature Lett., v.352 p.222-223 (1991).
- [80] R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.C.Farrow, L.W.Rupp, A.E.White, K.T.Short, W.F.Peck, T.Y.Kometani, Nature Lett., v.332, p.814 (1988).
- [81] J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu, Nature (London), v.410 p.63-64 (2001).
- [82] *Recent Advances in MgB2 Research*, eds: S.Tajima, I.Mazin, D. van der Marel, H.Kumakura, special issue of Physica C, v.456, issues 1-2, p.1-218 (2007).
- [83] I.I.Mazin, V.P.Antropov, Physica C, v.385, p.49-65 (2003).

- [84] N.W.Ashcroft, Phys. Rev. Lett., v.21, p.1748-1749 (1968).
- [85] E.G.Maksimov, D.Yu.Savrasov, Solid St. Comm., v.119, p.569 (2001).
- [86] A.P.Drozdov, M.I.Eremets, I.A.Troyan, V.Ksenofontov, S.I.Shylin, Nature Lett., v.525, p.73-77 (2015).
- [87] P.W.Anderson, P.Morel, Phys. Rev., v.123(6), p.1911-1934 (1961).
- [88] D.Vollhardt, P.Wölfle: *The superfluid phases of Helium-3*. Taylor & Francis, London, (1990).
- [89] E.Bucher, J.P.Maita, G.W.Hull, R.C.Fulton, A.S.Cooper, Phys. Rev. B, v.11, p.440-449 (1975).
- [90] F.Steglich, J.Aarts, C.D.Bredl, W.Lieke, D.Meschede, W.Franz, H.Schäfer, Phys. Rev. Lett., v.43, p.1892-1895 (1979).
- [91] H.R.Ott, H.Rudigier, Z.Fisk, J.L.Smith, Phys. Rev. Lett. v.50, p.1595-1598 (1983).
- [92] G.R.Stewart, Z.Fisk, J.O.Willis, J.L.Smith, Phys. Rev. Lett. v.52, p.679-682 (1984).
- [93] D.Jerome, A.Mazaud, M.Ribault, K.Bechgaard, J. Phys. Lett. (Paris), v.41, p.L95-L98 (1980).
- [94] S.S.P.Parkin, E.M.Engler, R.R.Schumaker, R.Lagier, V.V.Lee, J.C.Scott, R.L.Greene, Phys. Rev. Lett., v.50, p.270-273 (1983).
- [95] F.M.Grosche, S.R.Julien, N.D.Mathurand, G.G.Lonzarich, Physica B, v.223-224, p.50-52 (1996).
- [96] N.D.Mathur, G.M.Grosche, S.R.Julian, I.R.Walker, D.M.Freye, R.K.W.Haselwimmer, G.G.Lonzarich, Nature (London) v.394, p.39-43 (1998).
- [97] J.D.Thompson, R.Movshovich, Z.Fisk, F.Bouquet, N.J.Cueeo, R.A.Fisher, P.C.Hammel, H.Heeger, M.F.Hundley, M.Jaime, P.G.Pagliuso, C.Petrovic, N.E.Philips, J.L.Sarrao, J. Magn. Mater., v.226-230, p.5-10 (2001).
- [98] C.Petrovic, R.Movshovich, M.Jaime, P.G.Hundley, J.L.Sarrao, Z.Fisk, J.D.Thompson, Europhys. Lett., v.53, p.354-359 (2001).
- [99] E.Bauer, G.Hilscher, H.Michor, C.Paul, E.W.Scheidt, A.Gribanov, Y.Seropegin, H.Noel, M.Sigrist, P.Rogl, Phys. Rev. Lett., v.92, p.027003(1-4) (2004).
- [100] T.Akazawa, H.Hidaka, T.Fujiwara, T.C.Kobayashi, E.Yamamoto, Y.Haga, R.Settai, Y.Onuki, J. Phys.: Condens. Matter, v.16 p.L29–L32 (2004).
- [101] E.D.Bauer, N.A.Frederick, P.-C.Ho, V.S.Zapf, M.B.Maple, Phys. Rev. B, v.65, p.100506(R)(1-4) (2002).

- [102] S.S.Saxena, P.Agarwal, K.Ahllan, F.M.Grosche, R.K.W.Haselwimmer, M.J.Steiner, E.Pugh, I.R.Walker, S.R.Julian, P.Monthoux, G.G.Lonzarich, A.Huxley, I.Shelkin, D.Braithwaite, J.Flouquet, Nature (London), v.406, p.587-592 (2000).
- [103] D.Aoki, A.Huxley, E.Ressouche, D.Braithwaite, J.Flouquet, J.-P.Brison, E.Lhotel, Nature, v.413, p.613-616 (2001).
- [104] C.Pfleiderer, J. Magn. Magn. Mater., v.226-230, p.23-29 (2001).
- [105] J.L.Sarrao, L.A.Morales, J.D.Thompson, B.L.Scott, G.R.Stewart, F.Wastin, J.Rebizant, P.Boulet, E.Colineau, G.H.Lander, Nature, v.420, p.297-299 (2002).
- [106] C.Pfleiderer, Rev. Mod. Phys., v.81, p.1551-1624 (2009).
- [107] Y.Maeno, H.Hashimoto, K.Yoshida, S.Nishizaki, T.Fujita, J.G.Bednorz, F.Lichtenberg, Nature (London), v.372, p.532-534 (1994).
- [108] Y.Maeno, T.M.Rice, M.Sigrist, Physics Today, v.54, p.42-47 (2001).
- [109] A.P.Mackenzie, Y.Maeno, Rev. Mod. Phys., v.75, p.657-712 (2003).
- [110] K.Takada, H.Sakurai, E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, R.A.Dilanian, T.Sasaki, Nature (London), v.422, p.53-55 (2003).
- [111] R.E.Schaak, T.Klimczuk, M.L.Foo, R.J.Cava, Nature (London), v.424, p.527-529 (2003).
- [112] W.Higemoto, K.Ohishi, A.Koda, S.R.Saha, R.Kadono, K.Ishida, K.Takada, H.Sakurai, E.Takayama-Muromachi, T.Sasaki, Phys. Rev. B, v.70, p.134508(1-5) (2004).
- [113] T.Fujimoto, G.-Q.Zheng, Y.Kitaoka, R.L.Meng, J.Cmaidalka, C.W.Chu, Phys. Rev. Lett., v.92, p.047004(1-4) (2004).
- [114] M.Sigrist, AIP Conference Proceedings, v.789, p.165-243 (2005).
- [115] N.E.Hussey, Z.Phys.: Condensed Matter, v.20, p.1223201(1-17) (2008).
- [116] R.Hackl, Z. Kristallogr., v.226, p.323–342 (2011).
- [117] N.Plakida, *High-Temperature Cuprate Superconductors*. Springer Series inSolid-State Sciences 166, Springer-Verlag, 570p., (2010).
- [118] Shiliang Li, Pengcheng Dai, Front.Phys., v.6, p.429-439 (2011).
- [119] I.Askerzade, Unconventional Superconductors. Springer Series inMaterials Science 153, Springer-Verlag, 177 p., (2012).
- [120] M.Hashimoto, I.M.Vishik, R.-H.He, T.P.Devereaux, Nature Phys., v.214, p.483-495 (2014).
- [121] J.M.Tranquada, G.-Y.Xu, I.A.Zaliznyak, J. Magn. Magn. Mater., v.250, p.148-160 (2014).

- [122] R.Hott, R.Kleiner, T.Wolf, G.Zwicknagl, *Review on Superconducting Materials*.
   In: Applied Superconductivity: Handbook on Devices and Applications (Ed. P. Seidel), Vol. I, pp.152-163, Wiley-VCH, Berlin (2015). (the latest vesrsion: arXiv: 1306.0429).
- [123] R.Hott, T.Wolf, Cuprate High Temperature Superconductors. arXiv:1502.01557, p.1-12.
- [124] A.A.Kordiuk, Low Temp. Phys., v.41, p.319-341 (2015); ΦΗΤ, τ.41, c.417-444 (2015).
- [125] J.Paglione, R.L.Greene, Nature Phys., v.6, p.645-658 (2010).
- [126] P.J.Hirschfeld, M.M.Korshunov, I.I.Mazin, Rep. Prog. Phys., v.74, p.124508(1-44) (2011).
- [127] G.R.Stewart, Rev. Mod. Phys., v.83, p.1589-1652 (2011).
- [128] D.N.Basov, A.V.Chubukov, Nature Phys., v.7, p.272-276 (2012).
- [129] A.A.Kordiuk, Low Temp. Phys., v.38, p.888-899 (2012); ΦΗΤ, τ.38, c.1119–1134 (2012).
- [130] E.Dagotto, Rev. Mod. Phys., v.85, p.849-867 (2013).
- [131] A.Chubukov, P.J.Hirschfeld, Physics Today, v.68, p.46-52 (2015).
- [132] Pengcheng Dai, Rev. Mod. Phys., v.87, p.855-896 (2015).
- [133] Iron-based Superconductors, Compt. Rend. Phys., Special issue: v.17(1-2), p.1-232 (2016).
- [134] Celebrating 100 years of superconductivity: special issue on the iron-based superconductors. Rep. Prog. Phys., v 74, papers 124501-124513, (2011).
- [135] Y.Ando, S.Komiya, K.Segawa, S.Ono, Y.Kurita, Phys. Rev. Lett. v.93, p.267001(1-4) (2004).
- [136] N.P.Armitage, P.Fornier, R.L.Greene, Rev. Mod. Phys., v.82, p.2421-2487 (2010).
- [137] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu, Phys. Rev. Lett., v.58, p.908-910 (1987).
- [138] J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Paulikas, L.J.Nowicki, G.W.Crabtree, H.Claus, W.K.Kwok Phys. Rev. B, v.41, p.1863-1877 (1990).
- [139] M.A.Garcia-Aranda, Adv. Mater., v.6, p.905-921 (1994).
- [140] D.L.Feng, A.Damascelli, K.M.Shen, N.Motoyama, D.H.Lu, H.Eisaki, K.Shimizu, J.-I.Shimoyama, K.Kishio, N.Kaneko, M.Greven, G.D.Gu, X.J.Zhou, C.Kim, F.Ronning, N.P.Armitage, Z.-X Shen, Phys. Rev. Lett., v.88, p.107001 (1-4) (2002).
- [141] H.Eisaki, N.Kaneko, D.L.Feng, A.Damascelli, P.K.Mang, K.M.Shen, Z.-X.Shen, M.Greven, Phys. Rev. B., v.69, p.064512 (1-8) (2004).
- [142] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano, Japan. J. Appl. Phys., v.27, p.L209-210 (1988).

- [143] S.Loesch, H.Budin, O.Eibl, M.Hartmann, T.Rentschler, M.Rygula, S.Kemmler-Sack, R.P.Huebener, Physica C, v.177. p.271-280 (1991).
- [144] H.Yamauchi, M.Karppinen, S.Tanaka, Physica C, v.263 p.146-150 (1996).
- [145] C.W.Chu, IEEE Trans. Appl. Supercond., v.7, p.80-89 (1997).
- [146] E.V.Antipov, A.M.Abakumov, S.N.Putilin, Supercond. Sci. Technol., v.15 p.R31-49 (2002).
- [147] P.Zoller, J.Glaser, A.Ehmann, C.Schulz, W.Wischert, S.Kemmler-Sack, T.Nissel, R.P.Huebener, Z. Phys. B, v.96, p.505-509 (1995).
- [148] C.Acha, S.M.Loureiro, C.Chaillout, J.L.Tholenceat, J.J.Capponi, M.Marezio, M.Nuniez-Regueiro, Sol. St. Comm., v.102, p.1-5 (1997); Physica C, v.282-287, p.1167-1168 (1997).
- [149] D.T.Jover, R.J.Wijngaarden, R.Griessen, E.M.Haines, J.L.Tallon, R.S.Liu, Phys. Rev. B, v.54, p.10175-10185 (1996).
- [150] D.T.Jover, R.J.Wijngaarden, H.Wilhelm, R.Griessen, S.M.Loureiro, J.-J.Capponi,
  A.Schilling, H.R.Ott, Phys. Rev. B, v.54, p.4265-4275 (1996).
  N.Takeshita, A.Yamamoto, A.Iyo, H.Eisaki, J. Phys. Soc. Japan, v.82, p.023711(1-4) (2013).
- [151] Y.Kamihara, T.Watanabe, M.Hirano, H.Hosono,J. Am. Chem. Soc., v.130, p.3296-3297 (2008).
- [152] J.H.Tapp, Z.-J.Tang, B.Lv, K.Sasmal, B.Lorenz, P.C.W.Chu, A.M.Guloy Phys. Rev. B., v.78, p. 060505R(1-4) (2008).
- [153] M.Rotter, M.Tegel, D.Johrendt, Phys. Rev. Lett., v 101, p.107006(1-4) (2008).
- [154] K.Sasmal, B.Lv, B.Lorenz, A.M.Guloy, F.Chen, Y.-Y.Xue, C.W.Chu, Phys. Rev. Lett., v 101, p.107007(1-4) (2008).
- [155] G.F.Chen, Z.Li, J.Dong, G.Li, W.Z.Hu, X.D.Zhang, X.H.Song, P.Zheng, N.L.Wang, J.L.Luo, Phys. Rev. B, v.78, p.224512(1-6) (2008).
- [156] F.-C.Hsu, J.-Y.Luo, K.-W.Yeh, T.-K.Chen, T.-W.Huang, P.M.Wu, Y.-C.Lee, Y.-L.Huang, Y.-Y.Chu, D.-C.Yan, M.-K.Wu, Proc. Nat. Acad. Sci. USA (PNAS), v.105, p.14262-14264 (2008).
- [157] W.Bao, Y.Qiu, Q.Huang, M.A.Green, P.Zajdel, M.R.Fitzsimmons, M.Zhernenkov, S.Chang, M.G.Fang, B.Qian, E.K.Vehstedt, J.H.Yang, H.M.Pham, L.Spinu, Z.Q.Mao, Phys. Rev. Lett., v102, p.247001(1-4) (2009).
- [158] C.W.Chu, Nature Phys., v.5, p.787-789 (2009).
- [159] Y.Mizuguchi, Y.Takano, J. Phys. Soc. Japan, v.79, p.102001(1-18) (2010).

- [160] H.Ogino, Y.Matsumura, Y.Katsura, K.Ushiyama, S.Horii, K.Kishio, J.-I.Shimoyama, Supercond. Sci. Technol., v.22, p.075008(1-4) (2009).
- [161] A.Krzton-Maziopa, E.V.Pomjakushina, V.Yu.Pomjakushin, F. von Rohr, A.Schilling, K.Conder, J. Phys.: Condens. Matter, v.24 p.382202(1-6) (2012).
- [162] M.Burrard-Lucas, D.G.Free, S.J.Sedlmaier, J.D.Wright, S.J.Cassidy, Y.Hara, A.J.Corkett, T.Lancaster, P.J.Baker, S.J.Blundell, S.J.Clarke, Nature Mat., v.12, p.15-19 (2013).
- [163] J.G.Guo, S.F.Jin, G.Wang, S.C.Wang, K.X.Zhu, T.T.Zhou, M.He, X.L.Chen, Phys. Rev. B., v.82, 180520R(1-4) (2010).
- [164] A.F.Wang, J.J.Ying, Y.J.Yan, R.H.Liu, X.G.Luo, Z.Y.Li, X.F.Wang, M.Zhang, G.J.Ye, P.Cheng, Z.J.Xiang, X.H.Chen, Phys. Rev. B., v.83, 060512R(1-4) (2011).
- [165] A.Krzton-Maziopa, Z.Shermadini, E.Pomjakushina, V.Pomjakushin, M.Bendele, A.Amato, R.Khasanov, H.Luetkens, K.Conder, J. Phys.: Condens. Matter, v.23, p.052203(1-4) (2011).
- [166] F.Chen, M.Xu, Q.Q.Ge, Y.Zhang, Z.R.Ye, L.X.Yang, J.Jiang, B.P.Xie, R.C.Che, M.Zhang, A.F.Wang, X.H.Chen, D.W.Shen, J.P.Hu, D.L.Feng, Phys. Rev. X, v.1, p.021020(1-8) (2011).
- [167] W.Bao, Q.Z.Huang, G.F.Chen, M.A.Green, D.M.Wang, J.B.He, Y.M.Qi, Chin. Phys. Lett., v.28, p.086104 (1-4) (2011).
- [168] H.H.Wen, Rep. Prog. Phys., v.75, p.112501(1-7) (2012).
- [169] W.Li, H.Ding, P.Deng, K.Chang, C.L.Song, K.He, L.L.Wang, X.C.Ma, J.-P.Hu, X.Chen, Q.-K.Xue, Nature Phys., v.8, p.126-130 (2012).
- [170] L.L.Sun, X.-J.Chen, J.Guo, P.W.Gao, Q.-Z.Huang, H.D.Wang, M.H.Fang, X.L.Chen, G.F.Chen, Q.Wu, C.Zhang, D.C.Gu, X.L.Dong, L.Wang, K.Yang, A.G.Li, X.Dai, H.-K.Mao, Z.X.Zhao, Nature Lett., v.483, p.67-69 (2012).
- [171] S.Miyasaka, M.Uekubo, H.Tsuji, M.Nakajima, S.Tajima, T.Shiota, H.Mukuda, H.Sagayama, H.Nakao, R.Kumai, Y.Murakami, Phys. Rev. B, v.95, p.214515(1-8) (2017).
- [172] M.Hiraishi, S.Iimura, K.M.Kojima, J.Yamaura, H.Hiraka, K.Ikeda, P.Miao, Y.Ishikawa, S.Torii, M.Miyazaki, I.Yamauchi, A.Koda, K.Ishii, M.Yoshida, J.Mizuki, R.Kadono, R.Kumai, T.Kamiyama, T.Otomo, Y.Murakami, S.Matsuishi, H.Hosono, Nature Phys., v.10., p.300-303 (2014).
- [173] C.Wang, Z.-C.Wang, Y.-X.Mei, Y.-K.Li, L.Li, Z.-T.Tang, Y.Liu, P.Zhang, H.-F.Zhai, Z.-A.Xu, G.-H.Cao, J. Amer. Phys. Soc. (JACS), v.138, p.2170-2173 (2016).
- [174] J.Tallon, C.Bernhard, H.Shaked, R.Hittermann, J.Jorgensen, Phys. Rev. B, v.51, p.12911-12914(R) (1995).
- [175] C.M.Varma, P.B.Littlewood, S.Schmitt-Rink, E.Abrahams, A.E.Ruckenstein, Phys. Rev. Lett., v.63, p.1996-1999 (1989).

- [176] J.-Q.Yan, A.Kreyssig, S.Nandi, N.Ni, S.L.Bud'ko, A.Kracher, R.J.McQueeney, R.W.McCallum, T.A.Lograsso, A.I.Goldman, P.C.Canfield Phys. Rev. B, v.78, p.024516(1-4) (2008).
- [177] A.I.Goldman, D.N.Argyriou, B.Ouladdiaf, T.Chatterji, A.Kreyssig, S.Nandi, N.Ni, S.L.Bud'ko, P.C.Canfield, R.J.McQueeney, Phys. Rev. B., v.78, p.100506(R)(1-4) (2008).
- [178] S.L.Li, C. de la Cruz, Q.Huang, G.F.Chen, T.-L.Xia, J.L.Luo, N.L.Wang, P.C.Dai Phys. Rev. B., v.80, p.020504(R)(1-4) (2009).
- [179] Q.Huang, Y.Qiu, W.Bao, M.A.Green, J.W.Lynn, Y.C.Gasparovic, T.Wu, G.Wu, X.H.Chen, Phys. Rev. Lett., v.101, p.257003(1-4) (2008).
- [180] P.C.Dai, J.P.Hu, E.Dagotto, Nature Phys., v.8, p.709-718 (2012).
- [181] J.Dong, H.J.Zhang, G.Xu, Z.Li, G.Li, W.Z.Hu, D.Wu, G.F.Chen, X.Dai, J.L.Luo, Z.Fang N.L.Wang, Europhys. Lett., v.83, p.27006(1-4) (2008).
- [182] D.R.Parker, M.J.P.Smith, T.Lancaster, A.J. Steele, I.Franke, P.J.Baker, F.L.Pratt, M.J.Pitcher, S.J.Blundell, S.J.Clarke, Phys. Rev. Lett. 104, 057007(1-4) (2010).
- [183] M.-H.Julien, H.Mayaffre, M.Horvati, C.Berthier, X.D.Zhang, W.Wu, G.F.Chen, N.L.Wang, J.L.Luo, Europhys. Lett., v.87, p.37001(1-6) (2009).
- [184] W.E.Pickett, Rev. Mod. Phys., v.61, p.433-512 (1989).
- [185] P.Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*. 3<sup>rd</sup> edition.
   Springer Series in Solid State Sciences, vol.100, 480p. (Springer, 1995).
- [186] L.F.Mattheis, Phys. Rev. Lett., v.58, p.1028-1030 (1987).
- [187] O.K.Andersen, A.I.Liechtenstein, O.Jepsen, E.Paulsen, J.Phys. Chem. Sol., v.56, p.1573-1591 (1995).
- [188] F.Gebhard, The Mott Metal-Insulator Transitions. Models and Methods. Springer Tracts in Modern Physics, v.137, 317p. (Springer, 1997).
- [189] M.Imada, A.Fujimori, Y.Tokura, Rev. Mod. Phys., v.70, p.1039-1263 (1998).
- [190] J.Hubbard, Proc. Roy. Soc. London, v. 276, p.238-257 (1963).
- [191] J.Zaanen, G.A.Sawatzky, J.W.Allen, Phys. Rev. Lett., v.55, p.418-421 (1985).
- [192] F.C.Zhang, T.M.Rice, Phys. Rev. B., v.37, p.3759-3761(R) (1988).
- [193] W.Hanke, M.L.Kiesel, M.Aichhorn, S.Brehm, E.Arrigoni, Eur. Phys. J. Special Topics, v.188, p.15-32 (2010).

- [194] J.Spalek, Acta Phys. Pol., v.11, p.409-424 (2007).
- [195] L.Taillefer, J. Phys.: Condens. Matter, v.21, p.164212(1-7) (2009).
- [196] N.Harrison, Phys. Rev. Lett., v.102, p.206405(1-4) (2009).
- [197] E.G.Moon, S.Sachdev, Phys. Rev. B, v.80, p.035117(1-12) (2009).
- [198] J.Lin, A.J.Millis, Phys. Rev. B, v.78, p.115108(1-12) (2008).
- [199] M.R.Norman, H.Ding, M.Randeria, J.C.Campuzano, T.Yokoya, T.Takeuchik, T.Takahashi, T.Mochiku, K.Kadowaki, P.Guptasarma, D.G.Hinks, Nature Lett., v.392, p. 157-160 (1998).
- [200] M.R.Norman, A.Kanigel, M.Randeria, U.Chatterjee, J.C.Campuzano, Phys. Rev. B., v.76, p.174501(1-7) (2007).
- [201] D.J.Singh, M.-H.Du, Phys. Rev. Lett., v.100, p.237003(1-4) (2008).
- [202] D.J.Singh, Phys. Rev. B, v.78, p.094511(1-7) (2008).
- [203] I.I.Mazin, D.J.Singh, M.D.Johannes, M.H.Du, Phys. Rev. Lett., v.101, p.057003(1-4) (2008).
- [204] S.Raghu, X.-L.Qi, C.-X.Liu, D.J.Scalapino, S.-C.Zhang, Phys. Rev. B, v.77, p.220503(R)(1-4) (2008).
- [205] C.Liu, T.Kondo, R.M.Fernandes, A.D.Palczewski, E.D.Mun, N.Ni, A.N.Thaler, A.Bostwick, E.Rotenberg, J.Schmalian, S.L.Bud'ko, P.C.Canfield, A.Kaminski, Nat.Phys., v.6, p.419-423 (2010).
- [206] V.B.Zabolotnyy, D.S.Inosov, D.V.Evtushinsky, A.Koitzsch, A.A.Kordyuk, G.L.Sun, J.T.Park, D.Haug, V.Hinkov, A.V.Boris, C.T.Lin, M.Knupfer, A.N.Yaresko, B.Büchner, A.Varykhalov, R.Follath, S.V.Borisenko, Nature Lett., v.457, p.569-572 (2009).
- [207] D.V.Evtushinsky, D.S.Inosov, V.B.Zabolotnyy, A.Koitzsch, M.Knupfer, B.Büchner, M.S.Viazovska, G.L.Sun, V.Hinkov, A.V.Boris, C.T.Lin, B.Keimer, A.Varykhalov, A.A.Kordyuk, S.V.Borisenko, Phys. Rev. B, v.79, p.054517(1-13) (2009).
- [208] J.Fink, S.Thirupathaiah, R.Ovsyannikov, H.A.Dürr, R.Follath, Y.Huang, S. de Jong, M.S.Golden, Y.-Z.Zhang, H.O.Jeschke, R.Valentí, C.Felser, S.D.Farahani, M.Rotter, D.Johrendt, Phys. Rev. B, v.79, p.155118(1-10) (2009).
- [209] W.Malaeb, T.Yoshida, A.Fujimori, M.Kubota, K.Ono, K.Kihou, P.M.Shirage, H.Kito, A.Iyo, H.Eisaki, Y.Nakajima, T.Tamegai, R.Arita, J. Phys. Soc. Japan, v.78, p.123706(1-4) (2009).
- [210] R.Yoshida, T.Wakita, H.Okazaki, Y.Mizuguchi, S.Tsuda, Y.Takano, H.Takeya, K.Hirata, T.Muro, M.Okawa, K.Ishizaka, S.Shin, H.Harima, M.Hirai, Y.Muraoka, T.Yokoya, J. Phys. Soc. Japan, v.78, p.034708(1-4) (2009).

- [211] 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, Phys. Rev. Lett., v.105, p.067002(1-4) (2010).
- [212] S.E.Sebastian, J.Gillett, N.Harrison, P.H.C.Lau, D.J.Singh, C.H.Mielke, G.G.Lonzarich, J. Phys.: Condens. Matter, v.20, p.422203(1-5) (2008).
- [213] A.I.Coldea, C.M.J.Andrew, J.G.Analytis, R.D.McDonald, A.F.Bangura, J.-H.Chu, I.R.Fisher, A.Carrington, Phys. Rev. Lett., v.103, p.026404(1-4) (2009).
- [214] J.G.Analytis, R.D.McDonald, J.-H.Chu, S.C.Riggs, A.F.Bangura, C.Kucharczyk, M.Johannes, I.R.Fisher, Phys. Rev. B., v.80, p.064507(1-5) (2009).
- [215] J.G.Analytis, C.M.J.Andrew, A.I.Coldea, A.McCollam, J.-H.Chu, R.D.McDonald, I.R.Fisher, A.Carrington, Phys. Rev. Lett., v.103, p.076401(1-4) (2009).
- [216] C.Liu, A.D.Palczewski, R.S.Dhaka, T.Kondo, R.M.Fernandes, E.D.Mun, H.Hodovanets, A.N.Thaler, J.Schmalian, S.L.Bud'ko, P.C.Canfield, A.Kaminski, Phys. Rev. B, v.84, p.020509(R)(1-4) (2011).
- [217] T.Dahm, V.Hinkov, S.V.Borisenko, A.A.Kordyuk, V.B.Zabolotnyy, J.Fink, B.Büchner, D.J.Scalapino, W.Hanke, B.Keimer, Nature Phys., v.5, p.217-221 (2009).
- [218] A.Chubukov, Ann. Rev. Cond. Matt. Phys., v.3, p.57-92 (2012).
- [219] J.R.Schrieffer, Phys. Rev. Lett., v.3, p.323-325 (1959).
- [220] P.W.Anderson, Phys. Rev. Lett., v.3, p.325-326 (1959).
- [221] А.А.Абрикосов, Л.П.Горьков, ЖЭТФ, т.42, с.1088-1096 (1962); {Sov. Phys. JETP, v.15, p.752-757 (1962)}.
- [222] C.E.Gough, M.S.Colclough, E.M.Forgan, R.G.Jordan, M.Keene, C.M.Muirhead, A.I.M.Rae, N.Thomas, J.S.Abell, S.Sutton, Nature, v.326, p.855(1p.) (1987).
- [223] H.Ding, M.R.Norman, J.C.Campuzano, M.Randeria, A.F.Bellman, T.Yokoya, T.Takahashi, T.Mochiku, K.Kadowaki, Phys. Rev. B, v.54, p.R9678-R9681 (1996).
- [224] D.A.Wollman, D.J. van Harlingen, J.Giapintzakis, D.M.Ginsberg, Phys. Rev. Lett., v.74, p.797-801 (1995).
- [225] C.C.Tsuei, J.R.Kirtley, C.C.Chi, L.S.Yu-Jahnes, A.Gupta, T.Shaw, J.Z.Sun, M.B.Ketchen Phys. Rev. Lett., v.73, p.593-598 (1994).
- [226] H.Ding, P.Richard, K.Nakayama, K.Sugawara, T.Arakane, Y.Sekiba, A.Takayama, S.Souma, T.Sato, T.Takahashi, Z.Wang, X.Dai, Z.Fang, G.F.Chen, J.L.Luo, N.L.Wang, Europhys. Lett., v.83, p.47001(1-4) (2008).

- [227] K.Nakayama, T.Sato, P.Richard, Y.-M.Xu, Y.Sekiba, S.Souma, G.F.Chen, J.L.Luo, N.L.Wang, H.Ding, T.Takahashi, Europhys. Lett., v.85, p.67002(1-5) (2009).
- [228] D.V.Evtushinsky, D.S.Inosov, V.B.Zabolotnyy, M.S.Viazovska, R.Khasanov, A.Amato, H.-H.Klauss, H.Luetkens, Ch.Niedermayer, G.L.Sun, V.Hinkov, C.T.Lin, A.Varykhalov, A.Koitzsch, M.Knupfer, B.Büchner, A.A.Kordyuk, S.V.Borisenko, New. J. Phys, v.11, p.055069(1-13) (2009).
- [229] Y.Zhang, L.X.Yang, F.Chen, B.Zhou, X.F.Wang, X.H.Chen, M.Arita, K.Shimada, H.Namatame, M.Taniguchi, J.P.Hu, B.P.Xie, D.L.Feng, Phys. Rev. Lett., v.105, p.117003(1-4) (2010).
- [230] Y.-M. Xu, Y.-B.Huang, X.-Y.Cui, E.Razzoli, M.Radovic, M.Shi, G.-F.Chen, P.Zheng, N.-L.Wang, C.-L.Zhang, P.-C.Dai, J.-P.Hu, Z.Wang, H.Ding, Nature Phys., v.7, p.198-202 (2011).
- [231] T.Shimojima, F.Sakaguchi, K.Ishizaka, Y.Ishida, T.Kiss, M.Okawa, T.Togashi, C.-T.Chen, S.Watanabe, M.Arita, K.Shimada, H.Namatame, M.Taniguchi, K.Ohgushi, S.Kasahara, T.Terashima, T.Shibauchi, Y.Matsuda, A.Chainani, S.Shin, Science, v.332, p.564-568 (2011).
- [232] F.L.Ning, K.Ahilan, T.Imai, A.S.Sefat, R.Y.Jin, M.A.McGuire, B.C.Sales, D.Mandrus, J. Phys. Soc. Japan, v.77, p.103705(1-4) (2008).
- [233] X.H.Zhang, Y.S.Oh, Y.Liu, L.Q.Yan, K.H.Kim, R.L.Greene, I.Takeuchi, Phys.Rev. Lett, v.102, p.147002(1-4) (2009).
- [234] C.-T.Chen, C.C.Tsuei, M.B.Ketchen, Z.-A.Ren, Z.X.Zhao, Nature Phys., v.6, p.260-264 (2010).
- [235] T.Hanaguri, S.Niitaka, K.Kuroki, H.Takagi, Science, v.328, p.474-476 (2010).
- [236] A.V.Chubukov, D.V.Efremov, I.Eremin, Phys. Rev. B, v.78, p.134512(1-10) (2008).
- [237] I.I.Mazin, M.D.Johannes, Nature Phys., v.5, p.141-145 (2009).
- [238] Y.Wan, Q.-H.Wang, Europhys. Lett., v.85, p.57007 (1-5) (2009).
- [239] S.Onari, H.Kontani, Phys. Rev. Lett, v.103, p.177001(1-4) (2009).
- [240] T.Saito, S.Onari, H.Kontani, Phys. Rev. B, v.82, p.144510(1-10) (2010).
- [241] Y.Yanagi, Y.Yamakawa, N.Adachi, Y.Ono, J. Phys. Soc. Japan, v.79, p.123707(1-4) (2010).
- [242] Y.Yanagi, Y.Yamakawa, Y.Ono, Phys. Rev. B, v.81, p.054518(1-10) (2010)
- [243] H.Kontani, S.Onari, Phys. Rev. Lett, v.104, p.157001(1-4) (2010).
- [244] S.Onari, H.Kontani, Phys. Rev. Lett, v.109, p.137001(1-5) (2012).
- [245] S.Onari, H.Kontani, M.Sato, Phys. Rev. B, v.81, p.060504(R)(1-4) (2010).

- [246] I.I.Mazin, Nature, v.464, p.183-186 (2010).
- [247] D.S.Inosov, J.T.Park, A.Charnukha, Y.Li, A.V.Boris, B.Keimer, V.Hinkov, Phys. Rev. B, v.83, p.214520(1-14) (2011).
- [248] O.V.Dolgov, I.I.Mazin, D.Parker, A.A.Golubov, Phys. Rev. B, v.79, p.060502(1-4) (2009).
- [249] I.I.Mazin, J.Schmalian, Physica C, v.469, p.614-627 (2009).
- [250] D.A.Bonn, Nature Phys., v.2, p.159-168 (2006).
- [251] C.Meingast, V.Pasler, P.Nagel, A.Rykov, S.Tajima, P.Olsson, Phys. Rev. Lett, v.86, p.1606-1609 (2001).
- [252] Y.J.Uemura, G.M.Luke, B.J.Sternlieb, J.H.Brewer, J.F.Carolan, W.N.Hardy, R.Kadono, J.R.Kempton, R.F.Kiefl, S.R.Kreitzman, P.Mulhern, T.M.Riseman, A.W.Sleight, B.W.Statt, D.L.Williams, M.A.Subramanian, B.X.Yang, S.Uchida, H.Takagi, J.Gopalakrishnan, C.L.Chien, M.Z.Cieplak, C.E.Stronach, W.J.Kossler, G.Xiao, V.Y.Lee, X.H.Yu, Phys. Rev. Lett, v.62, p.2317-2320 (1989).
- [253] M.R.Norman, C.Pépin, Rep. Prog. Phys., v.66, p.1547-1610 (2003).
- [254] M. R.Schafroth, Phys. Rev., v.96, p.1149(1p.) (1954).
- [255] M. R.Schafroth, Phys. Rev., v.96, p.1442(1p.) (1954).
- [256] J.-L.Zhang, L.Jiao, Y.Chen, H.-Q.Yuan, Front. Phys., v.6, p.463-473 (2011).
- [257] D.C.Johnston, Phys. Rev. Lett., v.62, p.957-960 (1989).
- [258] H.Alloul, T.Ohno, P.Mendels, Phys. Rev. Lett., v.63, p.1700-1703 (1989).
- [259] W.W.Warren Jr., R.E.Walstedt, G.F.Brennert, R.J.Cava, R.Tycko, R.F.Bell, G.Dabbagh, Phys. Rev. Lett., v.62, p.1193-1196 (1989).
- [260] K.Ishida, K.Yoshida, T.Mito, Y.Tokunaga, Y.Kitaoka, K.Asayama, Y.Nakayama, J.Shimoyama, K. Kishio, Phys. Rev. B, v.58, p.R5960-R5963 (1998).
- [261] M.R.Norman, D.Pines, C.Kallin, Adv. Phys., v.54, p.716-733 (2005).
- [262] J.Rossat-Mignod, L.P.Regnault, C.Vettier, P.Burlet, J.Y.Henry, G.Lapertot, Physica B, v.169, p.58–65 (1991).
- [263] J.M.Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S.Shamoto, M.Sato, Phys. Rev. B, v.40, p.4503-4516 (1989).
- [264] L.P.Regnault, P.Bourges, P.Burlet, J.Y.Henry, J.Rossat-Mignod, Y.Sidis, C.Vettier, Physica C, v.235-240, p.59–62 (1994).

- [265] H.A.Mook, P.C.Dai, S.M.Hayden, G.Aeppli, T.G.Perring, F.Dogan, Nature, v.395, p.580-582 (1998).
- [266] P.Bourges, In: The Gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors. Eds. J.Bok, G.Deutscher, D.Pavuna, S.A.Wolf. NATO ASI Series B: Physics, vol.371 p.349-371 (1998); cond-mat/9901333.
- [267] P.C.Dai, H.A.Mook, S.M.Hayden, G.Aeppli, T.G.Perring, R.D.Hunt, F.Dogan, Science, v.284, p.1344-1347 (1999).
- [268] C.C.Homes, T.Timusk, R.Liang, D.A.Bonn, W.N.Hardy, Phys. Rev. Lett., v.71, p.1645-1648 (1993).
- [269] A.V.Pimenov, A.V.Boris, L.Yu, V.Hinkov, T.Wolf, J.L.Tallon, B.Keimer, C.Bernhard, Phys. Rev. Lett., v.94, p.227003(1-4) (2005).
- [270] T.Timusk, B.Statt, Rep. Prog. Phys., v.62, p.61-122 (1999).
- [271] J.Orenstein, A.J.Millis, Science, v.288, p.468-474 (2000).
- [272] М.В.Садовский, УФН, v.171, p.539–564(2001); {Phys. Usp., v.44, p.515–539 (2001)}.
- [273] S.Hüfner, M.A.Hossain, A.Damascelli, G.A.Sawatzky, Rep. Prog. Phys., v.71, p.062501(1-9) (2008).
- [274] T.M.Rice, K.-Y.Yang, F.C.Zhang, Rep. Prog. Phys., v.75, p.016502(1-36) (2012).
- [275] Y.X.Wang, A.Chubukov, Phys. Rev. B, v.90, p.035149(1-52) (2014).
- [276] T.Kloss, X.Montiel, V.S. de Carvalho, H.Freire, C.Pépin, Rep. Prog. Phys., v.79, p.084507(1-16) (2016).
- [277] H.A.Mook, Y.Sidis, B.Fauqué, V.Balédent, P.Bourges, Phys. Rev.B, v.78, p.020506(R)(1-4) (2008).
- [278] Y.Li, V.Balédent, N.Barisic, Y.Cho, B.Fauqué, Y.Sidis, G.Yu, X.Zhao, P.Bourges, M.Greven, Nature, v.455, p.372-375 (2008).
- [279] R.Daou, J.Chang, D.LeBoeuf, O.Cyr-Choinière, F.Laliberté, N. Doiron-Leyraud, B.J.Ramshaw, R.X.Liang, D.A.Bonn, W.N.Hardy, L.Taillefer, Nature, v.463, p.519-522 (2010).
- [280] C.V.Parker, P.Aynajian, E.H. da Silva Neto, A.Pushp, S.Ono, J.S.Wen, Z.J.Xu, G.Gu, A.Yazdani, Nature, v.468, p.677-680 (2010).
- [281] E.Fradkin, S.A.Kivelson, M.J.Lawler, J.P.Eisenstein, A.P.Mackenzie, Annu. Rev. Cond. Mat. Phys., v.1, p. 153-178 (2010).

- [282] L.Zhao, C.A.Belvin, R.Liang, D.A.Bonn, W.N.Hardy, N.P.Armitage, D.Hsieh, Nature Phys., v.13, p.250-254 (2016).
- [283] D.Vaknin, S.K.Sinha, D.E.Moncton, D.C.Johnston, J.M.Newsam, C.R.Safinya, H.E.King Jr., Phys. Rev. Lett., v.58, p.2802-2805 (1987).
- [284] G.Aeppli, D.J.Buttrey, Phys. Rev. Lett., v.61, p.203-206 (1988).
- [285] P.Burlet, C.Vettier, M.J.G.M.Jurgens, J.Y.Henry, J.Rossat-Mignod, H.Noel, M.Potel, P.Gougeon, J.C.Levet, Physica C, v.153-155, p.1115-1120 (1988).
- [286] D.E.Cox, A.I.Goldman, M.A.Subramanian, J.Gopalakrishnan, A.W.Sleight, Phys. Rev. B, v.40, p.6998-7004 (1989).
- [287] Y.Endoh, M.Matsuda, K.Yamada, K.Kakurai, Y.Hidaka, G.Shirane, R.J.Birgeneau, Phys. Rev. B, v.40, p.7023-7026 (1989).
- [288] M.Matsuda, K.Yamada, K.Kakurai, H.Kadowaki, T.R.Thurston, Y.Endoh, Y.Hidaka, R.J.Birgeneau, M.A.Kastner, P.M.Gehring, A.H.Moudden, G.Shirane Phys. Rev. B, v.42, p.10098-10107 (1990).
- [289] I.W.Sumarlin, J.W.Lynn, T.Chattopadhyay, S.N.Barilo, D.I.Zhigunov, J.L.Peng, Phys. Rev. B, v.51, p.5824-5839 (1995).
- [290] D.Petitgrand, A.H.Moudden, P.Galez, P.Boutrouille, J. Less-Common Metals, v.164-165, p.768-775 (1990).
- [291] Ph.Bourges, L.Boudarene, D.Petitgrand, Physica B, v.180-181, p.128-130 (1992).
- [292] S.Skanthakumar, J.W.Lynn, J.L.Peng, Z.Y.Li, Phys. Rev. B, v.47, p.6173R-6176R (1995).
- [293] J.Rossat-Mignod, L.P.Regnault, P.Bourges, P.Burlet, C.Vettier, J.Y.Henry, In: Selected Topics in Superconductivity. Frontiers in Solid State Sciences (Eds. L.C.Gupta, M.S.Multani), v.1, p.265-347 (World Scientific, 1993).
- [294] J.M.Tranquada, In: Handbook of High-Temperature Superconductivity: Theory and *Experiment*. Eds. J.R.Schrieffer, J.S.Brooks (Springer, 2007). Chapter 6: p.257-298.
- [295] T.Yildrim, Phys. Rev. Lett., v.101, p.057010(1-4) (2008).
- [296] A.N.Yaresko, G.-Q.Liu, V.N.Antonov, O.K.Andersen, Phys. Rev. B, v.79, p.144421(1-12) (2009).
- [297] M.Ishikado, R.Kajimoto, S.I.Shamoto, M.Arai, A.Iyo, K.Miyazawa, P.M.Shirage, H.Kito, H.Eisaki, S.W.Kim, H.Hosono, T.Guidi, R.Bewley, S.M.Bennington, J.Phys.Soc.Japan, v.78, p.043705(1-4) (2009).

- [298] C.Cao, P.J.Hirschfeld, H.P.Cheng, Phys. Rev. B, v.77, p.220506(R)(1-4) (2008).
- [299] I.I.Mazin, M.D.Johannes, L.Boeri, K.Koepernik, D.J.Singh, Phys. Rev. B, v.78, p.085104(1-7) (2008).
- [300] Z.P.Yin, K.Haule, G.Kotliar, Nature Mater., v.10, p.932-935 (2011).
- [301] W.Bao, J. Phys.: Cond. Matter, v.27, p.023201(1-10) (2015).
- [302] A.Krzton-Maziopa, V.Svitlyk, E.Pomjakushina, R.Puzniak, K.Conder, J. Phys.: Cond. Matter, v.28, p.029302(1-43) (2016).
- [303] F.Ye, S.Chi, W.Bao, X.F.Wang, J.J.Ying, X.H.Chen, H.D.Wang, C.H.Dong, M.Fang Phys. Rev. Lett, v.107, p.137003(1-5) (2011).
- [304] Z.Shermadini, A.Krzton-Maziopa, M.Bendele, R.Khasanov, H.Luetkens, K.Conder, E.Pomjakushina, S.Weyeneth, V.Pomjakushin, O.Bossen, A.Amato, Phys. Rev. Lett, v.106, p.117602(1-4) (2011).
- [305] X.W.Yan, M.Gao, Z.-Y.Lu, T.Xiang, Phys. Rev. Lett, v.106, p.087005(1-4) (2011).
- [306] I.R.Shein, A.L.Ivanovskii, Phys. Lett. A, v.375, p.1028-1031 (2011).
- [307] I.A.Nekrasov, M.V.Sadovskii, JETP Letters, v.93, p.182-185 (2011).
- [308] 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, Phys. Rev. Lett, v.106, p.187001(1-4) (2011).
- [309] D.X.Mou, S.Y.Liu, X.W.Jia, J.F.He, Y.G.Peng, L.Zhao, L.Yu, G.D.Liu, S.L.He, X.L.Dong, J.Zhang, H.D.Wang, C.H.Dong, M.H.Fang, X.Y.Wang, Q.J.Peng, Z.M.Wang, S.J.Zhang, F.Yang, Z.Y.Xu, C.G.Chen, X.J.Zhou, Phys. Rev. Lett, v.106, p.107001(1-4) (2011).
- [310] L.Zhao, D.X.Mou, S.Y.Liu, X.W.Jia, J.F.He, Y.G.Peng, L.Yu, X.Liu, G.D.Liu, S.L.He, X.L.Dong, J.Zhang, J.B.He, D.M.Wang, G.F.Chen, J.G.Guo, X.L.Chen, X.Y.Wang, Q.J.Peng, Z.M.Wang, S.J.Zhang, F.Yang, ZY.Xu, C.G.Chen, X.J.Zhou, Phys. Rev. B, v.83, p.140508(R)(1-4) (2011).
- [311] X.-P.Wang, T.Qian, P.Richard, P.Zhang, J.Dong, H.-D.Wang, C.-H. Dong, M.-H.Fang, H.Ding, Europhys. Lett., v.93, p.57001(1-4) (2011).
- [312] J.T.Park, D.S.Inosov, Ch.Niedermayer, G.L.Sun, D.Haug, N.B.Christensen, R.Dinnebier, A.V.Boris, A.J.Drew, L.Schulz, T.Shapoval, U.Wolff, V.Neu, X.P.Yang, C.T.Lin, B.Keimer, V.Hinkov, Phys. Rev. Lett., v.102, p.117006(1-4) (2009).
- [313] C.N.Wang, P.Marsik, R.Schuster, A.Dubroka, M.Rössle, Ch.Niedermayer, G.D.Varma, A.F.Wang, X.H.Chen, T.Wolf, C.Bernhard, Phys. Rev. B, v.85, p.214503(1-8) (2012).

- [314] Y.J.Yan, M.Zhang, A.F.Wang, J.J.Ying, Z.Y.Li, W.Qin, X.G.Luo, J.Q.Li, J.P.Hu, X.H.Chen, Sci. Rep., v.2, p.00212(1-5) (2012).
- [315] T.P.Ying, X.L.Chen, G.Wang, S.F.Jin, T.T.Zhou, X.F.Lai, H.Zhang, W.Y.Wang, Sci. Rep., v.2, p.00426(1-7) (2012).
- [316] I.I.Mazin, Phys. Rev. B, v.84, p.024529(1-6) (2011).
- [317] T.Das, A.V.Balatsky, Phys. Rev. B, v.84, p.014521(1-6) (2011).
- [318] F.Wang, F.Yang, M.Gao, Z.-Y.Lu, T.Xiang, D.-H.Lee, Europhys. Lett, v. 93, p.57003(1-6) (2011).
- [319] T.A.Maier, S.Graser, P.J.Hirschfeld, D.J.Scalapino, Phys. Rev. B, v.83, p.100515(R) (2011).
- [320] Y.Bang, G.R.Stewart, J. Phys.: Condens. Matter, v.29, p.123003(1-46) (2017).
- [321] T.Mason, In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths. Elsevier (2001). v.31: High-Temperature Superconductors – II (eds. J.K.A.Gschneider, L.Eyring, M.B.Maple), p.281-314
- [322] L.P.Regnault, Ph.Bourges, P.Burlet, In: *Neutron Scattering in Layered Copper-Oxide Superconductors* (ed. A.Furrer), p.85-134 (Kluwer, 1998).
- [323] S.M.Hayden, In: *Neutron Scattering in Layered Copper-Oxide Superconductors* (ed. A.Furrer), p.135-164 (Kluwer, 1998).
- [324] D.S.Inosov, Compt. Rend. Physique, v.17, p.60-89 (2016).
- [325] B.Keimer, N.Belk, R.J.Birgeneau, A.Cassanho, C.Y.Chen, M.Greven, M.A.Kastner, A.Aharony, Y.Endoh, R.W.Erwin, G.Shirane, Phys. Rev. B, v.46, p.14034-14053 (1992).
- [326] R.Coldea, S.M.Hayden, G.Aeppli, T.G.Perring, C.D.Frost, T.E.Mason, S.-W.Cheong, Z.Fisk, Phys. Rev. Lett., v.86, p.5377-5380 (2001).
- [327] N.S.Headings, S.M.Hayden, R.Coldea, T.G.Perring, Phys. Rev. Lett., v.105, p.247001(1-4) (2010).
- [328] D.Reznik, P.Bourges, H.F.Fong, L.P.Regnault, J.Bossy, C.Vettier, D.L.Milius, I.A.Aksay, B.Keimer, Phys. Rev. B, v.53, p.R14741-R14744 (1996).
- [329] S.M.Hayden, G.Aeppli, T.G.Perring, H.A.Mook, F.Dogan, Phys. Rev. B, v.54, p.R6905-R6908 (1996).
- [330] F.Keffer, Spin Waves. In: Handbuch der Physik, v.18/2, p.1-273 (Springer, 1966).
- [331] L.Shekhtman, O.Entin-Wohlman, A.Aharony, Phys. Rev. Lett., v.69, p.836-839 (1992).

- [332] T.Yildirim, A.B.Harris, O.Entin-Wohlman, A.Aharony, Phys. Rev. Lett., v.72, p.3710-3713 (1994).
- [333] I.W.Sumarlin, J.W.Lynn, T.Chattopadhyay, S.N.Barilo, D.I.Zhigunov, J.L.Peng, Phys. Rev. B., v.51, p.5824-5839 (1995).
- [334] S.O.Diallo, V.P.Antropov, T.G.Perring, C.Broholm, J.J.Pulikkotil, N.Ni, S.L.Bud'ko, P.C.Canfield, A.Kreyssig, A.I.Goldman, R.J.McQueeney, Phys. Rev. Lett., v.108, p.187206(1-4) (2009).
- [335] J.Zhao, D.T.Adroja, D.-X.Yao, R.Bewley, S.L.Li, X.F.Wang, G.Wu, X.H.Chen, J.P.Hu, P.C.Dai Nature Phys., v.5, p.555-560 (2009).
- [336] R.A.Ewings, T.G.Perring, J.Gillett, S.D.Das, S.E.Sebastian, A.E.Taylor, T.Guidi, A.T.Boothroyd, Phys. Rev. B., v.83, p.214519(1-6) (2011).
- [337] L.W.Harriger, H.Q.Luo, M.S.Liu, C.Frost, J.P.Hu, M.R.Norman, P.C.Dai, Phys. Rev. B., v.84, p.054544(1-13) (2011).
- [338] D.Stanek, O.P.Sushkov, G.S.Uhrig, Phys. Rev. B, v.84, p.064505(1-16) (2011).
- [339] A.L.Wysocki, K.D.Belashchenko, V.P.Antropov, Nature Phys., v.7, p.485-489 (2011).
- [340] E.Kaneshita, T.Tohyama, Phys. Rev. B, v.82, p.094441(1-5) (2010).
- [341] P.C.Dai, H.A.Mook, R.D.Hunt, F.Dogan, Phys. Rev. B, v.63, p.054525(1-20) (2001).
- [342] D.Reznik, P.Bourges, L.Pintschovius, Y.Endoh, Y.Sidis, T.Masui, S.Tajima, Phys. Rev. Lett., v.93, p.2007003(1-4) (2004).
- [343] N.B.Christensen, D.F.McMorrow, H.M.Rønnow, B.Lake, S.M.Hayden, G.Aeppli, T.G.Perring, M.Mangkorntong, M.Nohara, H.Takagi, Phys. Rev. Lett., v.93, p.147002(1-4) (2004).
- [344] P.Bourges, H.F.Fong, L.P.Regnault, J.Bossy, C.Vettier, D.L.Milius, I.A.Aksay, B.Keimer, Phys. Rev. B, v.56, p.R11439-R11442 (1997).
- [345] C.Stock, W.J.L.Buyers, R.Liang, D.Peets, Z.Tun, D.Bonn, W.N.Hardy, R.J.Birgeneau, Phys. Rev. B, v.69, p.014502(1-22) (2004)
- [346] J.M.Tranquada, B.J.Sternlieb, J.D.Axe, Y.Nakamura, S.Uchida, Nature, v.575, p.561-563 (1995).
- [347] J.M.Tranquada, H.Woo, T.G.Perring, H.Goka, G.D.Gu, G.Xu, Nature, v.429, p.534-538 (2004).
- [348] H.A.Mook, M.Yethiraj, G.Aeppli, T.E.Mason, T.Armstrong, Phys. Rev. Lett., v.70, p.3490-3493 (1993).

- [349] H.F.Fong, B.Keimer, P.W.Anderson, D.Reznik, F.Dogan, I.A.Aksay, Phys. Rev. Lett., v.75, p.316-319 (1995).
- [350] P.Bourges, L.P.Regnault, J.Y.Henry, C.Vettier, Y.Sidis, P.Burlet, Physica B, v.215, p.30-40 (1995).
- [351] P.Bourges, L.P.Regnault, Y.Sidis, C.Vettier, Phys. Rev. B, v.53, p.876-885 (1996).
- [352] H.F.Fong, B.Keimer, D.Reznik, D.L.Milius, I.A.Aksay, Phys. Rev. B, v.54, p.6708-6720 (1996).
- [353] H.F.Fong, B.Keimer, D.L.Milius, I.A.Aksay, Phys.Rev.Lett., v.78, p.713-716 (1997).
- [354] G.Yu, Y.Li, E.M.Motoyama, M.Greven, Nature Phys., v.5, p.873-875 (2009).
- [355] P.Dai, M.Yethiraj, H.A.Mook, T.B.Lindemer, F.Dogan, Phys. Rev. Lett., v.77, p.5425-5428 (1996).
- [356] P.C.Dai, H.A.Mook, F.Dogan, Phys. Rev. Lett., v.80, p.1738-1741 (1998).
- [357] M.Arai, T.Nishijima, Y.Endoh, T.Egami, S.Tajima, K.Tomimoto, Y.Shiohara, M.Takahashi, A.Garrett, S.M.Bennington, Phys. Rev. Lett., v.83, p.608-611 (1999).
- [358] C.Stock, W.J.L.Buyers, R.A.Cowley, P.S.Clegg, R.Coldea, C.D.Frost, R.Liang, D.Peets, D.Bonn, W.N.Hardy, R.J.Birgeneau, Phys. Rev. B., v71, p.024522(1-18) (2005).
- [359] J.M.Tranquada, H.Woo, T.G.Perring, H.Goka, G.D.Gu, G.Xu, M.Fujita, K.Yamada, J. Phys. Chem. Sol., v.67, p.511-515 (2006).
- [360] M.Fujita, H.Hiraka, M.Matsuda, M.Matsuura, J.M.Tranquada, S.Wakimoto, G.Y.Xu, K.Yamada, J. Phys. Soc. Japan, v.81, p.011007(1-19) (2012).
- [361] S.M.Hayden, H.A.Mook, P.C.Dai, T.G.Perring, F.Dogan, Nature, v.429, p.531-534 (2004).
- [362] H.A.Mook, P.C.Dai, F.Dogan, R.D.Hunt, Nature, v.404, p.729-731 (2000).
- [363] H.He, P.Bourges, Y.Sidis, C.Ulrich, L.P.Regnault, S.Pailhès, N.S.Berzigiarova, N.N.Kolesnikov, B.Keimer, Science, v.295, p.1045-1047 (2002).
- [364] G.Yu, Y.Li, E.M.Motoyama, X.Zhao, N.Barišić, Y.Cho, P.Bourges, K.Hradil, R.A.Mole, M.Greven, Phys. Rev. B, v.81, p.064518 (2010).
- [365] J.M.Tranquada, C.H.Lee, K.Yamada, Y.S.Lee, L.P.Regnault, H.M.Ronnow, Phys. Rev. B, v.69, p.174507(1-7) (2004).
- [366] P.C.Dai, H.A.Mook, G.Aeppli, S.M.Hayden, F.Dogan, Nature, v.406, p.965-968 (2000).
- [367] B.Lake, G.Aeppli, K.N.Clausen, D.F.McMorrow, K.Lefmann, N.E.Hussey, N.Mangkorntong, M.Nohara, H.Takagi, T.E.Mason, A.Schröder, Science, v.291, p.1759-1762 (2001).

[368] M.D.Lumsden, A.D.Christianson, J. Phys.: Condens. Matter, v.22, p.\203203 (1-26) (2010).

- [369] M.S.Liu, L.W.Harriger, H.Q.Luo, M.Wang, R.A.Ewings, T.Guidi, H.W.Park, K.Haule, G.Kotliar, S.M.Hayden, P.C.Dai, Nature Phys., v.8, p.376-381 (2012).
- [370] M.Wang, C.L.Zhang, X.G.Lu, G.T.Tan, H.Q.Luo, Y.Song, M.Y.Wang, X.T.Zhang, E.A.Goremychkin, T.G.Perring, T.A.Maier, Z.P.Yin, K.Haule, G.Kotliar, P.C.Dai, Nature Comm., v.4, p.2874(1-10) (2013); (doi: 10.1038/ncomms3874).
- [371] H.Q.Luo, X.G.Lu, R.Zhang, M.Wang, E.A.Goremychkin, D.T.Adroja, S.Danilkin, G.Deng, Z.Yamani, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.88, p.144516(1-12) (2013).
- [372] C.H.Lee, K.Kihou, H.Kawano-Furukawa, T.Saito, A.Iyo, H.Eisaki, H.Fukazawa, Y.Kohori, K.Suzuki, H.Usui, K.Kuroki, K.Yamada, Phys. Rev. Lett., v.106, p.067003(1-4) (2011).
- [373] K.Okazaki, Y.Ota, Y.Kotani, W.Malaeb, Y.Ishida, T.Shimojima, T.Kiss, S.Watanabe, C.-T.Chen, K.Kihou, C.H.Lee, A.Iyo, H.Eisaki, T.Saito, H.Fukazawa, Y.Kohori, K.Hashimoto, T.Shibauchi, Y.Matsuda, H.Ikeda, H.Miyahara, R.Arita, A.Chainani, S.Shin, Science, v.337, p.13414-1319 (2012).
- [374] C.L.Zhang, R.Yu, Y.X.Su, Y.Song, M.Y.Wang, G.T.Tan, T.Egami, J.A.Fernandez-Baca, E.Faulhaber, Q.M.Si, P.C.Dai, Phys. Rev. Lett., v.111, p.207002(1-5) (2013).
- [375] P.Steffens, C.H.Lee, N.Qureshi, K.Kihou, A.Iyo, H.Eisaki, M.Braden, Phys. Rev. Lett., v.110, p.137001(1-5) (2013).
- [376] C.L.Zhang, Y.Song, L.-P.Regnault, Y.X.Su, M.Enderle, J.Kulda, G.T.Tan, Z.C.Sims, T.Egami, Q.M.Si, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.90, p.140502(R)(1-5) (2014).
- [377] O.J.Lipscombe, L.W.Harriger, P.G.Freeman, M.Enderle, C.L.Zhang, M.Y.Wang, T.Egami, J.P.Hu, T.Xiang, M.R.Norman, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.82, p.064515(1-6) (2010).
- [378] M.S.Liu, C.Lester, J.Kulda, X.N.Lu, H.Q.Luo, M.Wang, S.M.Hayden, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.85, p.214516(1-7) (2012).
- [379] C.L.Zhang, M.S.Liu, Y.X.Su, L.-P.Regnault, M.Wang, G.T.Tan, Th.Brückel, T.Egami, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.87, p.081101(1-5) (2013).
- [380] N.Qureshi, C.H.Lee, K.Kihou, K.Schmalzl, P.Steffens, M.Braden, Phys. Rev. B, v.90, p.100502(1-5) (2014).
- [381] N.Qureshi, P.Steffens, S.Wurmehl, S.Aswartham, B.Büchner, M.Braden, Phys. Rev. B, v.86, p.060410(R)(1-5) (2012).
- [382] Y.Song, L.-P.Regnault, C.L.Zhang, G.T.Tan, S.V.Carr, S.X.Chi, A.D.Christianson, T.Xiang, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.88, p.134512(1-6) (2013).
- [383] C.Wang, R.Zhang, F.Wang, H.Q.Luo, L.-P.Regnault, P.C.Dai, Y.A.Li, Phys. Rev. X, v.3, p.041036(1-6) (2013).

- [384] H.Q.Luo, M.Wang, C.L.Zhang, X.G.Lu, L.-P.Regnault, R.Zhang, S.L.Li, J.P.Hu, P.C.Dai, Phys. Rev. Lett., v.111, p.107006(1-6) (2013).
- [385] W.C.Lv, A.Moreo, E.Dagotto, Phys. Rev. B, v.89, p.104510(1-8) (2014).
- [386] C.L.Zhang, J.T.Park, X.G.Lu, R.Yu, Y.Li, W.L.Zhang, Y.Zhao, J.W.Lynn, Q.M.Si, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.91, p.104520(1-5) (2015).
- [387] R.M.Fernandes, A.V.Chubukov, J.Schmalian, Nature Phys., v.10, p.97-104 (2014).
- [388] Q.S.Wang, Y.Shen, B.Y.Pan, Y.Q.Hao, M.W.Ma, F.Zhou. P.Steffens, K.Schmalzl, T.R.Forrest, M.Abdel-Hafiez, X.J.Chen, D.A.Chareev, A.N.Vasiliev, P.Bourges, Y.Sidis, H.B.Cao, J.Zhao, Nature Mat., v.15, p.159-165 (2016).
- [389] Q.Zhang, R.M.Fernandes, J.Lamsal, J.Q.Yan, S.X.Chi, G.S.Tucker, D.K.Pratt, J.W.Lynn, R.W.McCallum, P.C.Canfield, T.A.Lograsso, A.I.Goldman, D.Vaknin, R.J.McQueeney, Phys. Rev. Lett., v.114, p.057001(1-6) (2015).
- [390] C.Dhital, Z.Yamani, W.Tian, J.Zeretsky, A.S.Sefat, Z.Q.Wang, R.J.Birgeneau, S.D.Wilson, Phys. Rev. Lett., v.108, p.087001(1-4) (2012).
- [391] C.Dhital, T.Hogan, Z.Yamani, R.J.Birgeneau, W.Tian, M.Matsuda, A.S.Sefat, Z.Q.Wang, S.D.Wilson, Phys. Rev. B, v.89, p.214404(1-9) (2014).
- [392] X.G.Lu, J.T.Park, R.Zhang, H.Q.Luo, A.H.Nevidomskyy, Q.M.Si, P.C.Dai, Science, v.345, p.657-660 (2014).
- [393] X.G.Lu, K.-F.Tseng, T.Keller, W.L.Zhang, D.Hu, Y.Song, H.R.Man, J.T.Park, H.Q.Luo, S.L.Li, A.H.Nevidomskyy, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.93, p.134519(1-17) (2016).
- [394] J.R.Schrieffer, Theory of Superconductivity. Adv. Book Prog., Westview Press, 332p. (1999).
- [395] N.Bulut, D.J.Scalapino, Phys. Rev. B, v.53, p.5149-5152 (1996).
- [396] T.Das, A.V.Balatsky, J. Phys.: Condens. Matter, v.24 p.182201(1-10) (2012).
- [397] F.Onufrieva, P.Pfeuty, Phys. Rev. B, v.65, p.054515(1-11) (2002).
- [398] J.Brinkmann, P.A.Lee, Phys. Rev. B, v.65, p.014502(1-17) (2001).
- [399] I.Eremin, D.Manske, Phys. Rev. Lett., v. 94, p.067006(1-4) (2005).
- [400] H.Yamase, W.Metzner, Phys. Rev. B, v.73, p.214517(1-20) (2006).
- [401] A.P.Schnyder, D.Manske, Ch.Mudry, M.Sigrist, Phys. Rev. B, v.73, p.224523(1-8) (2006).
- [402] F.Onufrieva, P.Pfeuty, Phys. Rev. Lett., v.102, p.207003(1-4) (2009).

- [403] Methods of Experimental Physics. Vol.23: Neutron Scattering. Eds. K.Sköld, D.L.Price. Academic Press, Inc. Parts A: 557p. (1986), B: 590p. (1987), C: 489p. (1987).
- [404] G.Shirane, S.M.Shapiro, J.M.Tranquada, *Neutron Scattering With a Triple-Axis Spectrometer*, Cambridge Univ. Press, 273p. (2002).
- [405] B.T.M.Willis, C.J.Carlile, Experimental neutron scattering. Oxford Univ. Press, 344p. (2009).
- [406] V.F.Sears, Neutron News, v.3, No.3, p.26-37 (1992).
- [407] W.Gavin Williams, Polarized neutrons. Oxford Univ. Press, 339p. (1988).
- [408] С.В.Малеев, УФН, т.172, №6, с.617-646 (2002).
- [409] R.M.Moon, T.Riste, W.C.Koehler, Phys. Rev., v.181, p.920-931 (1969).
- [410] F.Tasset, P.J.Brown, E.Lelièvre-Berna, T.Roberts, S.Pujol, J.Allibon, E.Bourgeat-Lami, Physica B, v.267-268, p.69-74 (1999).
- [411] R.Currat, In: Neutron and X-ray Spectroscopy. Springer (2006). Chapter 12: p.383-426.
- [412] M.Kempa, B.Janousova, J.Saroun, P.Flores, M.Boehm, F.Demmel, J.Kulda, Physica B, v.385-386, p.1080-1082 (2006).
- [413] А.Е.Головин, Г.И.Задохин, М.Г.Землянов, Н.И.Карпов, Ю.М.Красников, В.П.Моряков, И.В.Наумов, П.П.Паршин, А.Ю.Румянцев, В.А.Соменков, Н.А.Черноплеков, ПТЭ, т.21, №4, с.31-34 (1978).
- [414] http://www-llb.cea.fr/fr-en/spectros\_p.php
- [415] http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/
- [416] http://www.mlz-garching.de/puma/
- [417] https://neutrons.ornl.gov/hfir/
- [418] M.J.Cooper, R.Nathans, Acta Cryst., v.23, p.357-367 (1967).
- [419] B.Dorner, Acta Cryst. A, v.28, p.319-327 (1967).
- [420] T.Riste, Nucl. Inst. Meth., v.86, p.1-4 (1970).
- [421] R.Currat, Nucl. Inst. Meth., v.107, p.21-28 (1973).
- [422] R.H.Scherm, E.Krüger, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, v.338, p.1-8 (1994).
- [423] http://www.mcstas.org/
- [424] http://neutron.ujf.cas.cz/restrax/

- [425] W.Bührer, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, v.338, p.44-52 (1994).
- [426] L.Pintschovius, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, v.338, p.136-143 (1994).
- [427] J.Kulda, J.Saroun, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, v.379, p.155-166 (1996).
- [428] A.Freund, R.Pynn, W.G.Stirling, C.M.E.Zeyen, Physica B, v.120, p.86-90 (1983).
- [429] K.H.Andersen, R.Chung, V.Guillard, H.Humblot, D.Jullien, E.Lelièvre-Berna, A.Petoukhov, F. Tasset, Physica B, v.356, p.103-108 (2005).
- [430] T.W.Roberts, H.Humblot, F.Tasset, E.Lelièvre-Berna, A.R.Wildes, A.Ivanov, A.K.Petoukhov, L.-P.Regnault, A.D.Hillier, J.Kulda, J.R.Stewart, M.Thomas, P.Malbert, D.Jullien, Y.Gibert, R.Gay, E.Bourgeat-Lami, R.Chung, Physica B, v.297, p.282-287 (2001).
- [431] W.Schmidbauer, A.J.S.Chowdhury, F.Wondm, B.M.Wanldyn, J.W.Hodby, Physica C, v.235-240, p.759-760 (1994).
- [432] G.D.Gu, K.Takamuku, N.Koshizuka, S.Tanaka, J. Cryst. Growth, v.130, p.325-329 (1993).
- [433] C.T.Lin, B.Liang, H.C.Chen, J. Cryst. Growth, v.237-239, p.778-782 (2002).
- [434] C.T.Lin, W.Zhou, W.Y.Liang, E.Schönherr, H. Bender, Physica C, v.195, p.291-300 (1992).
- [435] V.I.Voronkova, Th.Wolf, Physica C, v.218, p.175-180 (1993).
- [436] Y.Liu, D.L.Sun, J.T.Park, C.T.Lin, Physica C, v.470, p.S513-S515 (2010).
- [437] D.L.Sun, J.Z.Xiao, C.T.Lin, J. Cryst. Growth, v.321, p.55-59 (2011).
- [438] L.Li, Z.R.Yang, Z.T.Zhang, W.Tong, C.J.Zhang, S.Tan, Y.H.Zhang, Phys. Rev. B, v.84, p.174501 (1-7) (2011).
- [439] M.A.Tanatar, N.Spyrison, K.I.Cho, E.C.Blomberg, G.T.Tan, P.C.Dai, C.L.Zhang, R.Prozorov, Phys. Rev. B, v.85, p.014510(1-7) (2012).
- [440] H.R.Ott, *High-Tc Superconductivity*. In: Superconductivity. Conventional and Unconventional Superconductors. Vol.2: Novel Superconductors. (eds. K.H.Bennemenn, J.B.Ketterson). Springer (2008). Chapter 14: p. 765-831.
- [441] R.X.Liang, D.A.Bonn, W.N.Hardy, Phys. Rev. B, v.73, p.180505(R) (2006).
- [442] L.Weiss, A.Y.Rumyantsev, Phys. Stat. Sol. (b), v.107, p.K75-K78 (1981).
- [443] Л.П.Горьков, Письма в ЖЭТФ, т.20, вып.8, с.571-574 (1974).
- [444] Л.П.Горьков, О.Н.Дорохов, Письма в ЖЭТФ, т.21, вып.11, с.656-660 (1975).

- [445] L.Pintschovius, J.-M.Bassat, P.Odier, F.Gervais, B.Hennion, W.Reichardt, Europhys. Lett., v.5, p.247-252 (1988).
- [446] L.Pintschovius, J.-M.Bassat, P.Odier, F.Gervais, G.Chevrier, W.Reichardt, F.Gompf, Phys. Rev. B, v.40, p.2229-2238 (1989).
- [447] C.Falter, M.Klenner, G.A.Hoffmann, Q.Chen, Phys. Rev. B, v.55, p.3308-3313 (1997).
- [448] W.Weber, Phys. Rev. Lett., v.58, p.1371-1374 (1987).
- [449] R.J.Birgeneau, C.Y.Chen, D.R.Gabbe, H.P.Jenssen, M.A.Kastner, C.J.Peters, P.J.Picone, T.Thio, T.R.Thurston, H.L.Tuller, J.D.Axe, P.Boni, G. Shirane, Phys. Rev. Lett., v.59, p.1329-1332 (1987).
- [450] А.С.Иванов, Н.Л.Митрофанов, А.Ю.Румянцев, М.Н.Хлопкин, Н.А.Черноплеков, ФТТ, т.29, вып.6, с.1698-1705 (1987).
- [451] V.Meregalli, S.Y.Savrasov, Phys. Rev. B, v.57, p.14453-14469 (1998).
- [452] Z.P.Yin, A.Kutepov, G.Kotliar, Phys. Rev. X, v.3, p.021011(1-20) (2013).
- [453] W.Henggeler, A.Furrer, J. Phys. Condens. Matter, v.10, p.2579-2596 (1998).
- [454] L.Pintschovius, W.Reichardt, In: *Neuron Scattering in Layered Copper-Oxide Superconductors*. (ed. A.Furrer), p.165-223 (Kluwer Acad. Publ., 1998).
- [455] S.L.Chaplot, W.Reichardt, L.Pintschovius, N.Pyka, Phys. Rev. B, v.52, p.7230-7242 (1995).
- [456] S.Shamoto, M. Sato, J.M.Tranquada, B.J.Sternlieb, G.Shirane, Phys. Rev. B, v.48, p.13817-13825 (1993).
- [457] J.M.Tranquada, P.MGhering, B.J.Sternlieb, G.Shirane, S.Shamoto, M. Sato, Phys. Rev. B, v.46, p.5561-5575 (1992).
- [458] J.P.Hill, A.Vigliante, D.Gibbs, J.L.Peng, R.L.Greene, Phys. Rev. B, v.52, p.6575-6580 (1995).
- [459] J.W.Lynn, I.W.Sumarlin, S.Skanthakumar, W.-H.Li, R.N.Shelton, J.L.Peng, Z.Fisk, S.-W.Cheong Phys. Rev. B, R2569-R2572 (1990).
- [460] P.Thalmeier, Physica C, v.266, p.89-103 (1995).
- [461] R.Sachidanandam, T.Yildirim, A.B.Harris, A.Aharony, O.Entin-Wohlman, Phys. Rev. B, v.56, p. 260-286 (1997).
- [462] V.P.Plakhty, S.V.Maleyev, P.Burlet, S.V.Gavrilov, O.P.Smirnov, Physics Lett. A, v.250, p.201-204 (1998).
- [463] V.P.Plakhty, S.V.Maleyev, S.V.Gavrilov, F.Bourdarot, S.Pouget, S.N.Barilo, Europhysics Lett., v.61, p.534-540 (2003).

- [464] D.Z.Liu, Y.Zha, K.Levin, Phys. Rev. Lett., v.75, p.4130-4133 (1995).
- [465] A.J.Millis, H.Monien, Phys. Rev. B, v.54, p.16172-16178 (1996).
- [466] E.Demler, H.Kohno, S.C.Zhang, Phys. Rev. B, v.58, p.5719-5730 (1998).
- [467] P.Bourges, Y.Sidis, M.Braden, K.Nakajima, J.M.Tranquada, Phys. Rev. Lett., v.90, p.147202 (1-4) (2003).
- [468] M.Vojta, C.Buragohain, S.Sachdev, Phys. Rev. B, v.61, p.15152-15184 (2000).
- [469] B.Nachumi, A.Keren, K.Kojima, M.Larkin, G.M.Luke, J.Merrin, O.Tchernyshov, Y.J.Uemura, N.Ichikawa, M.Goto, S.Uchida, Phys. Rev. Lett., v.77, p.5421-5424 (1996).
- [470] S.H.Pan, E.W.Hudson, K.M.Lang, H.Eisaki, S.Uchida, J.C.Davis, Nature, v.403, p.746-750 (2003).
- [471] C.Varma, Rep. Prog. Phys., v.79, p.082501(1-17) (2016).
- [472] D.Reznik, J.-P.Ismer, I.Eremin, L.Pintschovius, T.Wolf, M.Arai, Y.Endoh, T.Masui, S.Tajima, Phys. Rev. B, v.78, p.132503(1-4) (2008).
- [473] F.Kruger, S.Schneidl, Phys. Rev. B, v.67, p.134512(1-11) (2003).
- [474] E.Demler, S.Sachdev, Y.Zhang, Phys. Rev. Lett., v.87, p.067202(1-4) (2001).
- [475] A.Dubroka, M.Rossle, K.W.Kim, V.K.Malik, D.Munzar, D.N.Basov, A.A.Schafgans, S.J.Moon, C.T.Lin, D.Haug, V.Hinkov, B.Keimer, Th.Wolf, J.G.Storey, J.L.Tallon, C.Bernhard, Phys. Rev. Lett., v.106, p.047006(1-4) (2011).
- [476] V.Balédent, D.Haug, Y.Sidis, V.Hinkov, C.T.Lin, P.Bourges, Phys. Rev. B, v.83, p.104504(1-8) (2011).
- [477] R.S.Fishman, S.H.Liu, Phys. Rev. B, v.58, p.R5912-R5915 (1998).
- [478] R.S.Fishman, S.H.Liu, Phys. Rev. B, v.59, p.8681-8694 (1999).
- [479] X.G.Lu, D.W.Tam, C.L.Zhang, H.Q.Luo, M.Wang, R.Zhang, L.W.Harriger, T.Keller, B.Keimer, L.-P.Regnault, T.A.Maier, P.C.Dai, Phys. Rev. B, v.90, p.024509(1-6) (2014).
- [480] C.L.Zhang, M.Wang, H.Q.Luo, M.Y.Wang, M.S.Liu, J.Zhao, D.L.Abernathy, T.A.Maier, K.Marty, M.D.Lumsden, S.X.Chi, S.Chang, J.A.Rodriguez-Rivera, J.W.Lynn, T.Xiang, J.P.Hu, P.C.Dai, Sci. Rep., v.1, p.00115(1-8) (2011).
- [481] R.Yu, J.X.Zhu, Q.M.Si, Phys. Rev. B., v.89, p.024509(1-7) (2014).

[482] H.H.Kuo, J.H.Chu, J.C.Palmstrom, S.A.Kivelson, I.R.Fisher, Science, v.352, p.958-962 (2016).