

Новый магнитный сверхпроводник стехиометрического состава $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$

Т.К. Ким, К.С. Перваков, В.А. Власенко, А.В. Садаков,
А.С. Усольцев, Д.В. Евтушинский, С. Юн, Г. Пёльхен,
К. Куммер, Д. Родичев, В.С. Столяров, И.А. Головчанский,
Д.В. Вялых, В. Борисов, Р. Валенти, А. Эрнст,
С.В. Еремеев, Е.В. Чулков, В.М. Пудалов

В новом стехиометрическом высокотемпературном сверхпроводнике на основе железа $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ сверхпроводимость сосуществует со своеобразным дальним магнитным порядком 4f-состояний Eu; их сосуществование является загадкой и представляет собой вызов как для эксперимента, так и для теории. Используя фотоэмиссионную спектроскопию с угловым разрешением (ARPES), резонансную фотоэмиссионную спектроскопию (ResPES), спектроскопию андреевского отражения, сканирующую туннельную спектроскопию и расчёты зонной структуры на основе теории функционала плотности, авторы достигли существенного прогресса в решении этой загадки. Полученные авторами результаты однозначно свидетельствуют о разделении между электронными состояниями Fe (сверхпроводимость) и Eu (магнетизм) и демонстрируют существование сверхпроводящего и дальнего магнитного порядков практически независимо друг от друга.

Ключевые слова: железосодержащие сверхпроводники, сосуществование сверхпроводимости и магнетизма

PACS numbers: 74.25.-q, 74.25.Na, 74.70.-b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.039018>

- Т.К. Ким⁽¹⁾, К.С. Перваков⁽²⁾, В.А. Власенко⁽²⁾,
А.В. Садаков⁽²⁾, А.С. Усольцев⁽²⁾, Д. Евтушинский⁽³⁾,
С. Юн⁽¹⁾, Г. Пёльхен^(4,5), К. Куммер⁽⁵⁾, Д. Родичев^(6,7,8),
В.С. Столяров^(8,9,10), И.А. Головчанский^(8,9,10), Д.В. Вялых^(11,12),
В. Борисов⁽¹³⁾, Р. Валенти⁽¹³⁾, А. Эрнст^(14,15), С.В. Еремеев⁽¹⁶⁾,
Е.В. Чулков^(11,17,18), В.М. Пудалов^(2,19,*)
- ⁽¹⁾ Diamond Light Source, Harwell Campus,
OX11 0DE Didcot, United Kingdom
- ⁽²⁾ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
- ⁽³⁾ Laboratory for Quantum Magnetism, Institute of Physics,
École Polytechnique Fédérale de Lausanne,
CH-1015 Lausanne, Switzerland
- ⁽⁴⁾ Institut für Festkörper- und Materialphysik,
Technische Universität Dresden,
D-01062 Dresden, Germany
- ⁽⁵⁾ European Synchrotron Radiation Facility,
Grenoble, France
- ⁽⁶⁾ LPEM, ESPCI Paris, PSL Research University,
CNRS, 75005 Paris, France
- ⁽⁷⁾ Sorbonne Université, CNRS, LPEM, 75005 Paris, France
- ⁽⁸⁾ Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл.,
Российская Федерация
- ⁽⁹⁾ Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики
им. Н.Л. Духова,
ул. Суцёвская 22, 119017 Москва, Российская Федерация

- ⁽¹⁰⁾ Национальный исследовательский технологический университет
"МИСиС",
Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация
- ⁽¹¹⁾ Donostia International Physics Center,
20018 Donostia-San Sebastián, Basque Country, Spain
- ⁽¹²⁾ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science,
48013 Bilbao, Spain
- ⁽¹³⁾ Institut für Theoretische Physik, Goethe-Universität Frankfurt,
D-60438 Frankfurt am Main, Germany
- ⁽¹⁴⁾ Institut für Theoretische Physik, Johannes Kepler Universität,
A 4040 Linz, Austria
- ⁽¹⁵⁾ Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
D-06120 Halle, Germany
- ⁽¹⁶⁾ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Академический просп. 2/1, 634055 Томск, Российская Федерация
- ⁽¹⁷⁾ Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная 7-9, 199034 Санкт-Петербург,
Российская Федерация
- ⁽¹⁸⁾ Departamento de Física de Materiales UPV/EHU
and Centro de Física de Materiales (CFM-MPC),
Centro Mixto CSIC-UPV/EHU,
20080, Donostia-San Sebastián, Basque Country, Spain
- ⁽¹⁹⁾ Национальный исследовательский университет
"Высшая школа экономики",
ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Российская Федерация
- E-mail: (*) pudalov@sci.lebedev.ru

Статья поступила 12 мая 2021 г.

Содержание

1. Введение (791).
 2. Экспериментальная часть (791).
 - 2.1. Кристаллическая решётка. 2.2. Образцы. 2.3. Магнитные и сверхпроводящие свойства из термодинамических измерений. 2.4. Сверхпроводящие свойства из спектроскопии андреевского отражения, ARPES и STS. 2.5. Зонная структура, поверхность Ферми и уровни Eu из измерений ARPES, STS и расчётов. 2.6. Магнитные уровни Eu из измерений ResPES и расчёты магнитной структуры подрешётки Eu.
 3. Заключение (796).
- Список литературы (797).

1. Введение

Сверхпроводящие соединения, включающие в себя атомы с большим спиновым магнитным моментом (Gd^{3+} , Eu^{2+} и др.), являются замечательными объектами для изучения фундаментальной проблемы физики конденсированного состояния — взаимной игры магнитного упорядочения и сверхпроводящего спаривания [1]. Магнетизм традиционно рассматривался как явление, антагонистическое сверхпроводимости; тем не менее, как теперь известно, существуют многие классы материалов со сверхпроводимостью нетрадиционного типа — от соединений с тяжёлыми фермионами, борокарбидов до купратных оксидов, в которых сверхпроводящее состояние тесно связано с магнетизмом или даже возникает благодаря ему.

Среди интенсивно изучавшихся в последнее время пниктидов железа соединение EuFe_2As_2 [2, 3] вызывало живой интерес тем, что, помимо антиферромагнитного (АФМ) упорядочения электронов Fe в структуру типа волны спиновой плотности (при высоких температурах ~ 195 К), при более низкой температуре ~ 19 К в нём устанавливается дальний магнитный порядок в подрешётке Eu^{2+} . В низкотемпературном магнитном состоянии спины электронов Eu упорядочиваются ферромагнитно в плоскости слоёв ab и антиферромагнитно — вдоль оси c [4]. В результате исходное родительское соединение EuFe_2As_2 является диэлектриком, но при допировании или при деформации решётки под давлением становится сверхпроводником.

Таким образом, в допированном $\text{EuFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ при $x \sim 0,2$ сверхпроводимость при температурах ниже $T_m \approx 19$ К сосуществует с магнитно-упорядоченной подсистемой электронов Eu [5–14]. Такое сосуществование не приводит к отклонениям сверхпроводящего состояния от традиционного с синглетным типом спаривания [5, 6]. Это контрастирует с известным поведением в борокарбидах, для которых допирование решётки редкоземельными магнитными ионами приводит к снижению критической температуры [15]. Кажущаяся полная независимость сверхпроводящих свойств электронов от магнитного упорядочения подрешётки Eu связана с многоорбитальной природой железосодержащих сверхпроводников, в которых обменное взаимодействие и сверхпроводимость обеспечиваются различными группами электронов.

В 2016 году было открыто новое семейство сверхпроводящих пниктидов железа, так называемых соединений типа 1144 $AeA\text{Fe}_4\text{As}_4$, (где $Ae = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Eu}$ и $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [16]. Эти соединения демонстрируют более ин-

тригующие свойства, чем Eu-122 , в связи с тем что являются сверхпроводниками в стехиометрическом составе. Так же как и в соединениях 122, атомы с большим спиновым магнитным моментом (Gd^{3+} , Eu^{2+} и др.), встроенные в кристаллическую решётку, проявляют тенденцию к магнитному упорядочению.

Мейсснеровское состояние в магнитных сверхпроводниках класса 1144 оказалось нетривиальным: оно сосуществует с короткомасштабными ферромагнитными доменами с размерами, меньшими, чем глубина проникновения поля, и при низких температурах трансформируется в весьма интересное доменно-вихревое состояние [8, 9]. Малые размеры магнитных доменов необходимы для существования сверхпроводящего состояния при температуре ниже T_m [17]. В таком состоянии был обнаружен самогенерируемый вихрь при температурах, близких к T_m [18]. Усиление магнитной индукции B , наблюдавшееся в [18], наиболее чётко выражено при T_m . Такое необычное поведение B , в противоположность обычному выталкиванию магнитного поля в традиционных сверхпроводниках, является следствием коллективной реакции магнитной и сверхпроводящей подсистем в $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$.

Необычность свойств магнитного сверхпроводящего соединения побудила нас провести комплексные исследования термодинамических магнитных свойств, амплитуды параметра порядка, а также зонной структуры вблизи уровня Ферми для носителей, ответственных за сверхпроводимость, структуры электронных состояний Eu и его спинового состояния.

2. Экспериментальная часть

2.1. Кристаллическая решётка

Соединения $AeA\text{Fe}_4\text{As}_4$ имеют тетрагональную кристаллическую решётку ($P4/mmm$), в которой слои Ae и A образуют две неэквивалентные структуры [16]. В частности, в $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ (рис. 1) блоки EuFe_2As_2 и RbFe_2As_2 чередуются вдоль оси c [16, 20–23], в отличие от блоков в родительском соединении 122. Вследствие того что атомы Eu и Rb имеют различный ионный радиус, такая двухблочная структура оказывается напряжённой. Этот фактор, а также перераспределение между слоями небольшого количества (5–10 %) атомов приводят к самодопированию номинально стехиометрического соединения носителями дырочного типа (0,25 дырки на атом Fe); в результате устанавливается сверхпроводящее состояние с критической температурой $T_c \approx 36$ К. Магнитное упорядочение по подрешётке Eu наступает при температуре $T_m \sim 15$ К, внутри области сверхпроводящего

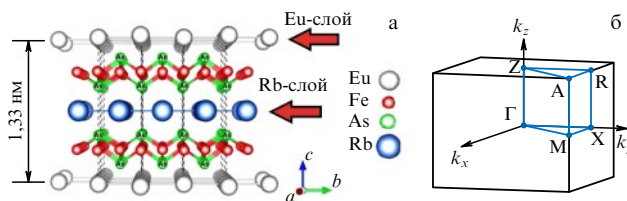


Рис. 1. (В цвете онлайн.) (а) Кристаллическая структура $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$. Красные стрелки показывают плоскости скола (рисунок из [19]). (б) Объёмная зона Бриллюэна $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$.

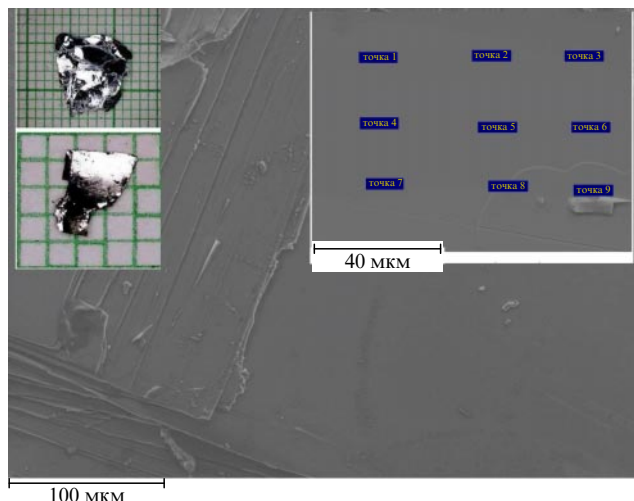


Рис. 2. Изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), поверхности скола кристалла. На вставке в левой части рисунка — внешний вид кристаллов, на вставке в правой части рисунка — увеличенное изображение плоского участка поверхности с указанием точек измерения элементного состава.

состояния. Ввиду нарушенной зеркальной симметрии (по оси c) при температуре ниже температуры Кюри в $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ устанавливается геликоидальный антиферромагнитный порядок [14, 24, 25], тогда как в EuFe_2As_2 при тех же условиях такой порядок не реализуется.

2.2. Образцы

Высококачественные монокристаллы $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ были выращены раствор-расплавным методом в собственном флюсе (self-flux technique). Исходные компоненты высокой чистоты Eu (99,95 %), Rb (99,99 %) и предварительно синтезированный прекурсор FeAs (99,98 % $\text{Fe} + 99,9999\%$ As) смешивались в молярном соотношении 1:1:12. Затем смесь закладывалась в корундовый тигель и вакуумно-плотно заваривалась в Nb -контейнер при остаточном давлении 0,2 атм аргона. Контейнер помещался в трубчатую печь с аргоновой атмосферой, и печь нагревалась до 1250 °С, выдерживалась при этой температуре в течение 24 ч для гомогенизации расплава и затем охлаждалась до температуры 900 °С со скоростью 2 °С в час. При этой температуре контейнер с кристаллом выдерживался ещё 24 ч для уменьшения концентрации дефектов роста и затем окончательно охлаждался до комнатной температуры, оставаясь в печи. Кристаллы вынимались из тигля в Ag -атмосфере в перчаточном боксе. Далее кристаллы транспортировались к измерительным установкам в герметичной оболочке при минимальном времени экспозиции на воздухе. Кристаллы имели типичные размеры до 3 мм в базисной плоскости с большими участками атомно-ровной поверхности (рис. 2). Внешний вид кристаллов показан на вставке рис. 2.

Рентгеновская дифрактограмма полученных кристаллов, приведённая на рис. 3, свидетельствует о присутствии помимо доминирующей фазы Eu-1144 небольшого количества примеси фазы Eu-122 , которая неизбежно возникает в процессе синтеза. Результаты элементного анализа состава, приведённые в таблице, для девяти участков на поверхности (см.

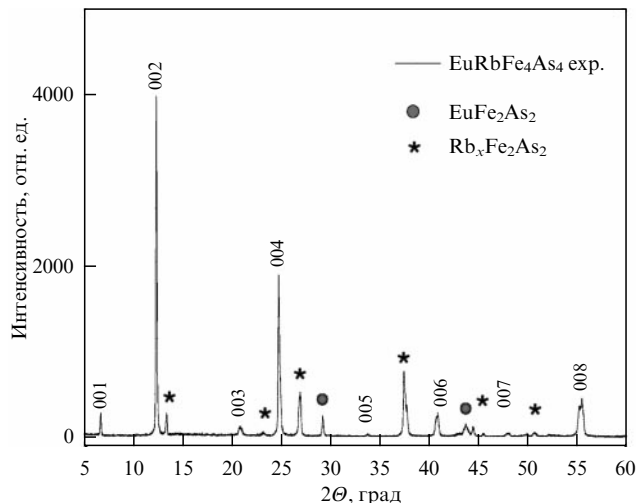


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Рентгеновская дифрактограмма монокристалла $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$. Звёздочками отмечены пики, отвечающие побочной фазе Eu-122 . (Из работы [26].)

Таблица. Результаты анализа элементного состава $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ (в весовых %) по девяти участкам поверхности

Участок	Fe	As	Rb	Eu	Итого
1	28,26	37,98	9,11	24,65	100,00
2	28,37	38,18	8,79	24,66	100,00
3	28,16	38,09	8,83	24,91	100,00
4	27,96	38,39	8,81	24,85	100,00
5	27,91	38,49	8,82	24,78	100,00
6	27,86	38,35	8,68	25,10	100,00
7	27,92	38,39	8,69	25,00	100,00
8	27,81	38,55	8,73	24,92	100,00
9	28,18	39,05	9,34	23,43	100,00
Среднее	28,05	38,39	8,87	24,70	100,00
σ	0,20	0,31	0,22	0,50	

вставку на рис. 2) показали однородное распределение элементов по площади образца. Действительный элементный состав, несколько отличающийся от номинального, — $\text{Eu}_{1,06(2)}\text{Rb}_{0,81(2)}\text{Fe}_{3,92(5)}\text{As}_{4,00(5)}$. Небольшой избыток атомов Eu обусловлен присутствием $\sim 10\%$ побочной фазы EuFe_2As_2 , которая распределяется в виде коротких нерегулярных цепочек атомов между плоскостями основной фазы Eu-1144 .

2.3. Магнитные и сверхпроводящие свойства из термодинамических измерений

На температурной зависимости магнитной восприимчивости χ при постоянном токе (Direct Current, DC) (рис. 4) виден резкий диамагнитный переход при охлаждении в нулевом поле (режим ZFC) при $T_c \approx 35$ К вследствие сверхпроводящего перехода; объёмная доля сверхпроводящего состояния составляет $\sim 90\%$ при $T = 2$ К.

Внутри сверхпроводящей области, при $T \approx 12 - 16$ К, DC-восприимчивость имеет пик, свидетельствующий о наступлении магнитного упорядочения подрешётки атомов Eu . На зависимости восприимчивости от температуры при переменном токе (Alternating Current, AC) (см. рис. 4) также виден пик при той же температуре $T_m \approx 15$ К. При приложении магнитного поля H в ab -плоскости пик сдвигается в сторону более низких температур и полностью исчезает при $H \approx 3$ Тл, что позволяет

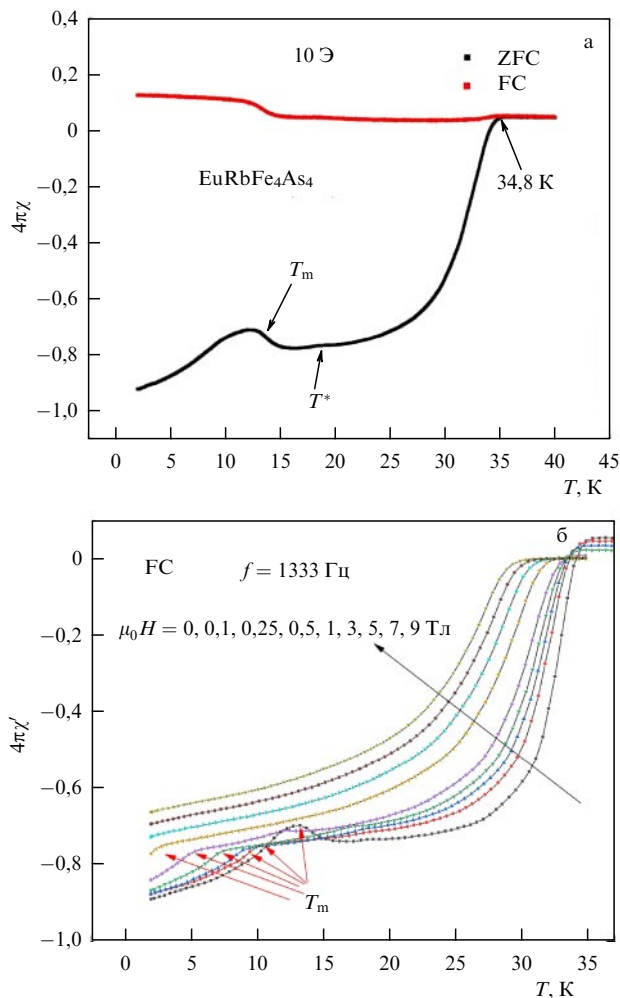


Рис. 4. (В цвете онлайн.) (а) Температурная зависимость DC-магнитной восприимчивости при охлаждении в нулевом поле (Zero Field Cooled, ZFC) и во внешнем поле (Field Cooled, FC) 10 Э, приложенном в плоскости ab . (б) Температурная зависимость действительной части магнитной восприимчивости при различных значениях поля. (Из работы [26].)

сделать грубую оценку величины обменного поля ~ 3 Тл в плоскости атомов Eu. Нижняя стрелка на рис. 4а отмечает температуру $T^* = 19$ К, которая, как известно, характеризует температуру АФМ-упорядочения в соединении Eu-122 [5]; отсутствие особенностей в $\chi(T)$ при температуре 19 К дополнительно подтверждает, что количество этой побочной фазы в исследуемых кристаллах пренебрежимо мало.

Кривые намагничивания $M(H)$ (рис. 5) также демонстрируют суперпозицию диамагнитного сверхпроводящего гистерезиса при $T < T_c$, связанного с пиннингом вихрей, и (при $T < T_m$) кривых намагничивания с насыщением в поле 2 Тл, типичных для ферромагнитного упорядочения [26]. Измерения $M(H)$ были проведены при ориентации поля в плоскости ab , при скорости развёртки поля 100 Э с^{-1} . Из величины намагниченности насыщения на рис. 5 ≈ 310 эме см^{-3} при $T = 2$ К получаем оценку магнитного момента атомов Eu $6,4\mu_B$, где μ_B — магнетон Бора, неплохо согласующуюся с табличным значением $7\mu_B$ на атом Eu.

Гистерезис $M(H)$ на рис. 5 практически не изменяется при переходе через температуру T_m , поэтому он связан

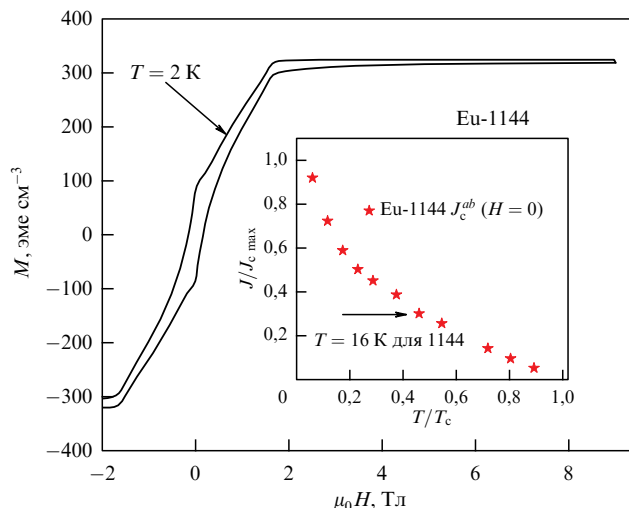


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Кривая намагничивания при $T = 2$ К. На вставке изображена температурная зависимость критического тока J_c^{ab} , нормированного на его максимальное значение. (Из работы [26].)

только с пиннингом вихрей в сверхпроводящем состоянии. Это позволяет оценить критический ток J_c из ширины петли гистерезиса $\Delta M(H)$ с использованием модели Бина [27]. Нормированные значения J_c в зависимости от нормированной температуры, приведённые на вставке рис. 5, имеют вид, типичный для сверхпроводящих соединений семейств Ва-122 и СаК-1144, не содержащих магнитных атомов [26]. Мы можем заключить, что восприимчивость, намагниченность в сильном поле и критический ток не чувствительны к присутствию сильного магнетизма атомов Eu.

2.4. Сверхпроводящие свойства из спектроскопии андреевского отражения, ARPES и STS

Измерения андреевского отражения проводились методом спектроскопии на микротрещине (Break-Junction, BJ) [28–33]. Для измерений образцы устанавливались на упругий столик из Ве-бронзы и закреплялись проводящей пастой в четырёх точках, что позволяло проводить четырёхконтактные измерения вольт-амперных характеристик ($I-V$) и динамической проводимости (dI/dV vs V). Для создания микротрещины в объёме кристалла столик с образцом прецизионно деформировался в окружении жидкого гелия при $T = 4,2$ К, что предохраняло микротрещину от загрязнения и окисления. Для формирования перехода S–N–S (или, более точно, "сверхпроводник – сужение – сверхпроводник") берега растерснутого слоистого кристалла прецизионно разводились (механическим изменением прогиба столика), вплоть до получения режима андреевского отражения на вольт-амперной характеристике ($I-V$), признаком которого является избыточный ток (увеличение проводимости) в окрестности нулевого напряжения смещения [34].

В режиме андреевского отражения в сверхпроводящей (СП) области температур, $T < T_c$, на динамической проводимости (dI/dV vs V) S–N–S-контакта проявляются минимумы при дискретных значениях напряжения смещения [29, 34, 35]. Эти минимумы связаны с резонансами первого порядка при $V = 2\Delta_i/e$, где Δ_i —

значение щели для i -го СП-конденсата, e — элементарный заряд. При расщеплении образца в ВJ-экспериментах часто возникают помимо одиночного S–N–S-перехода цепочки последовательно соединённых S–N–S-переходов. На таких цепочках резонансные особенности андреевского отражения наблюдаются при напряжениях смещения $V_m = m(2\Delta_i/e)$ ($m = 2, 3, \dots$); получаемый спектр нетрудно расшифровать посредством масштабирования напряжения смещения по целым значениям m [29, 30].

На вольт-амперной характеристике (рис. 6а) виден участок увеличенной проводимости в диапазоне напряжений ± 10 мВ, типичный для режима андреевского отражения. На кривых динамической проводимости dI/dV на том же рисунке видны минимумы при напряжениях смещения $V = \pm 8,6$ и $\pm 14,5$ мВ, свидетельствующие о наличии двух сверхпроводящих конденсатов с "большой", Δ_L , и "малой", Δ_S , щелями соответственно. С возрастанием температуры положения минимумов смещаются в сторону меньших напряжений и сходятся к нулю при одном и том же значении $T_c \approx 35$ К, которое совпадает с объёмным значением T_c , определённым из одновременных измерений проводимости, а также из термодинамических измерений восприимчивости и намагниченности, проведённых на образцах из этой же партии.

Общая картина эволюции амплитуды щелей с температурой изображена на рис. 6б, где явно видно присутствие в спектре как минимум двух щелей: Δ_L и Δ_S . Положения двух главных минимумов dI/dV в зависимости от температуры приведены на рис. 6в. Экстраполируя значения $\Delta_i(T)$ к $T = 0$ по зависимости БКШ-типа, мы получаем $\Delta_L(0) = 7,25 \pm 0,3$ мэВ и $\Delta_S(0) = 4,3 \pm 0,2$ мэВ. С этими значениями щелей характеристические отношения составляют $2\Delta_L/(k_B T_c) = 4,80$ и $2\Delta_S/(k_B T_c) = 2,85$, где k_B — постоянная Больцмана.

Из данных, приведённых на рис. 6в, можно сделать важный вывод: обе зависимости $\Delta_{L,S}(T)$ проходят плавно и без каких-либо особенностей через температуру $T_m \approx 15$ К магнитного упорядочения атомов Eu. Факт отсутствия особенностей в $\Delta_i(T)$ вблизи температуры магнитного упорядочения T_m , а также сами значения щелей согласуются с результатами ARPES (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy), в которых значения щелей были соотнесены со вполне определёнными участками поверхности Ферми (ПФ) в импульсном пространстве [36]. Таким образом, как спектроскопия андреевского отражения, так и ARPES ясно указывают на то, что амплитуда сверхпроводящего параметра порядка в $\text{RbEuFe}_4\text{As}_4$ не чувствительна к магнитному упорядочению подрешётки атомов Eu.

С помощью ARPES-измерений с высоким разрешением в работе [36] наблюдалось открытие сверхпроводящей щели на электронных и дырочных участках ПФ при температуре ниже T_c . Поскольку измерения ARPES обеспечивают разрешение по импульсу, значения щелей удаётся привязать к участкам ПФ: наибольшая щель открывается на внутреннем дырочном цилиндре ПФ, так же как и в других железосодержащих пниктидах семейства 122 [37–39]. В пределах погрешности измерений такую же величину (≈ 9 мэВ) имеет щель для электронного кармана. В целом, значения щелей, определённые из ARPES-измерений, согласуются со значениями, полученными из ВJ-измерений. На температур-

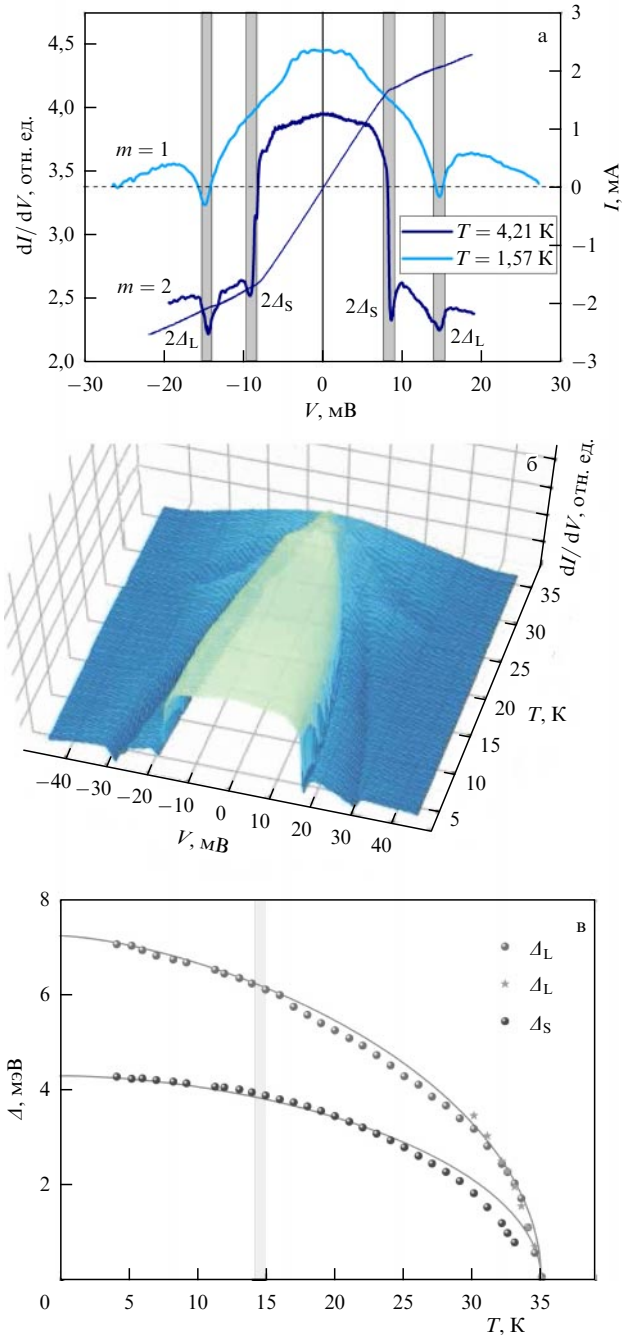


Рис. 6. (В цвете онлайн.) (а) Типичные характеристики (I – V) (правая ось ординат) и dI/dV (левая ось ординат) для одиночного и двоянного переходов. В последнем случае шкала напряжений уменьшена в $m = 2$ раза. Затемнённые вертикальные полосы выделяют положение минимумов dI/dV . (б) Трёхмерная картина набора кривых dI/dV в зависимости от напряжения смещения V и T для двоянного перехода при $m = 2$ (значения V_i удвоены по сравнению с таковыми на рис. а). (в) Температурная зависимость двух наиболее сильных щелевых особенностей, полученная из положения минимумов dI/dV . Зелёные кружки представляют большую щель, синие — малую. Звёзды демонстрируют воспроизводимость данных при разных измерениях. Сплошные светлые кривые показывают аппроксимацию по модели Бардина–Купера–Шриффера (БКШ). (Из работы [36].)

ной зависимости щели, полученной из ARPES-измерений [36], так же как и на зависимости из ВJ-измерений (рис. 6в), нет никаких особенностей при температурах, близких к T_m .

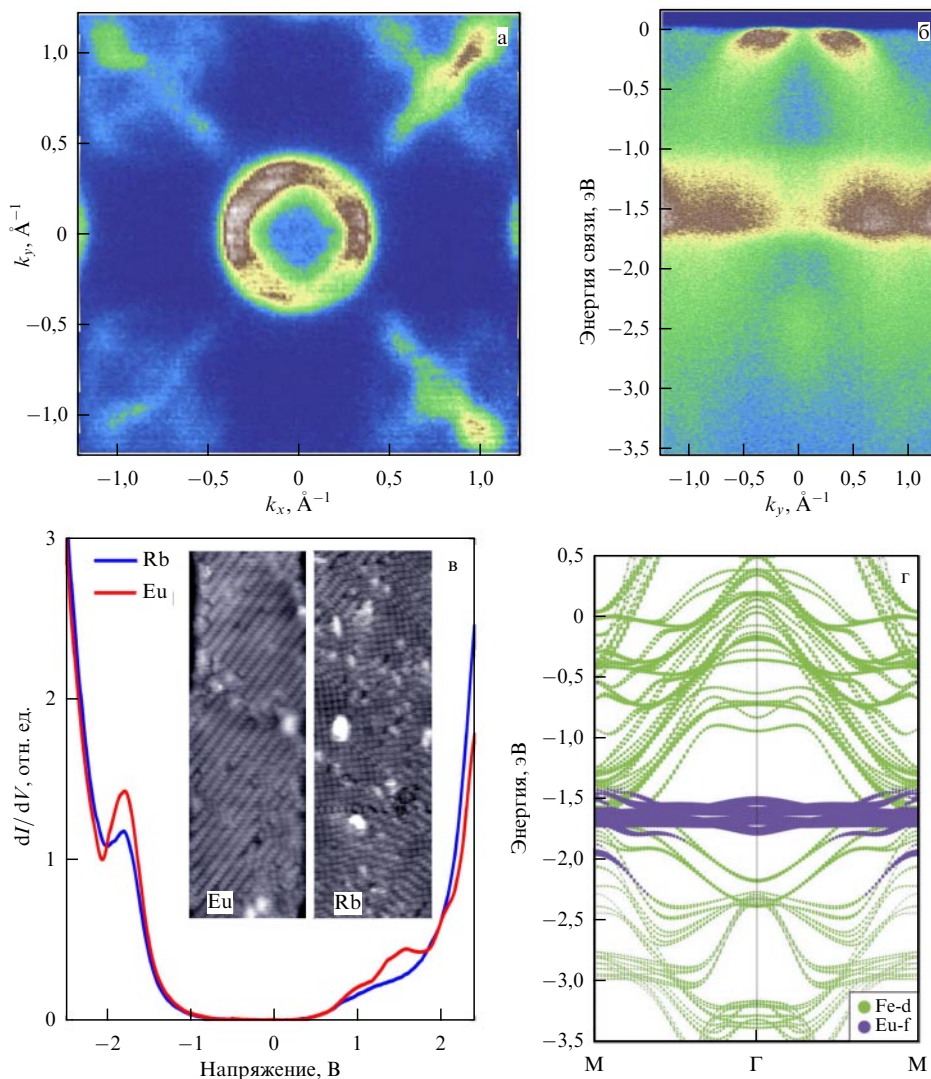


Рис. 7. (В цвете онлайн.) (а) Карта сечения ПФ плоскостью $k_z = 0$, измеренная при $T = 40$ К с энергией фотонов 70 эВ. (б) Дисперсия в направлении М–Г–М, измеренная при энергии фотонов 113 эВ. Коричневый цвет соответствует максимуму интенсивности фотоэмиссии, синий — минимуму. (в) Туннельная проводимость dI/dV versus V , полученная для двух терминаций Eu и Rb соответственно. На вставках показаны участки размером 14×40 нм², по которым проводилось усреднение предоставленных спектров. (г) Вычисленная зонная дисперсия в направлении М–Г–М: зоны Fe-3d показаны зелёными линиями, Eu-4f — фиолетовыми. (По данным работы [36].)

Локальные измерения методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТМ) (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) также выявили наличие сверхпроводящей щели [19], однако её количественные измерения затруднены тем, что сколотая поверхность кристалла EuRb-1144 соответствует "несверхпроводящим плоскостям" атомов Eu- и Rb, расположенных далеко от "сверхпроводящих плоскостей" FeAs.

2.5. Зонная структура, поверхность Ферми и уровни Eu из измерений ARPES, STS и расчётов

Рисунок 7а показывает карту поверхности Ферми в плоскости k_x-k_y (для $k_z = 0$, т.е. вокруг точки Г), измеренную при энергии фотонов 70 эВ. Из рисунка видно, что ПФ для EuRb-1144 качественно похожа на ПФ оптимально-допированных ферропниктидов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (так называемых Ba-122) [37, 38] — она состоит из трёх вложенных дырочных цилиндров в центре зоны Бриллюэна и электронных карманов более сложной формы в углах зоны Бриллюэна.

Зонная дисперсия, измеренная в направлении М–Г–М (рис. 7б), включает помимо ветвей, происходящих преимущественно из 3d-орбиталей Fe, ветви от 4f-орбиталей атомов Eu, расположенные в интервале энергий от 1,0 до 1,7 эВ ниже уровня Ферми. Этот результат ARPES согласуется с расчётами зонной структуры, приведёнными на рис. 7г, где виден пучок почти плоских зон Eu в окрестности энергий $-1,7$ эВ. Таким образом, спектральная плотность 4f-состояний Eu находится далеко по энергии от участвующих в сверхпроводящем спаривании электронных состояний Fe вблизи уровня Ферми. По этой причине нельзя также ожидать заметного вклада состояний Eu в сверхпроводящее спаривание. Измеренные сечения поверхности Ферми и зонная структура неплохо согласуются с результатами расчётов на основе теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) (рис. 7г) (см. также работу [36]).

Описанные выше результаты ARPES-измерений уровней энергии атомов Eu подтверждаются измерениями

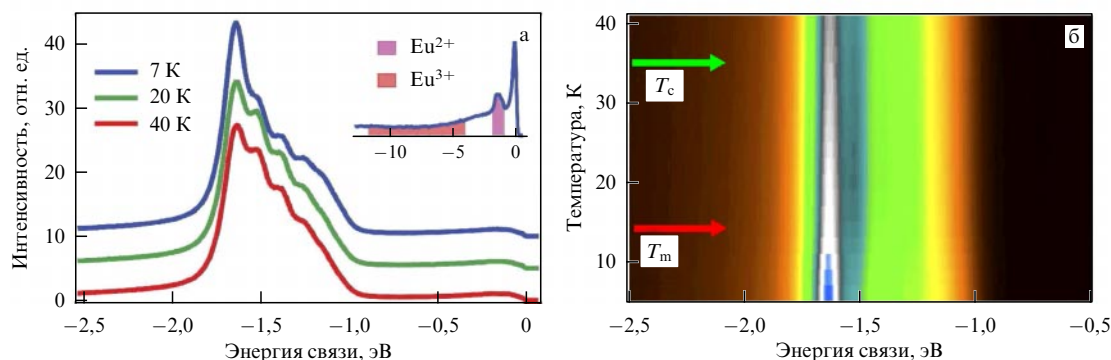


Рис. 8. (В цвете онлайн.) (а) Спектры резонансной фотоэмиссии $\text{Eu } 4d \rightarrow 4f$, измеренные при температурах 7, 20 и 40 К. Приведённый на вставке нерезонансный обзорный спектр, измеренный при энергии фотонов 120 эВ, демонстрирует отсутствие состояний Eu^{3+} . (б) Двумерное представление эволюции интенсивности сигнала фотоэмиссии $4f$ -электронов Eu^{2+} при изменении температуры образца от 40 до 5 К. Белый (синий) цвет соответствует максимуму интенсивности, чёрный — минимуму. (Из работы [36].)

туннельной проводимости. Типичный спектр туннельной проводимости, измеренный методом сканирующей туннельной спектроскопии, представлен на рис. 7в, где виден резонанс при смещении $V_T \approx -1,8$ В. Положение этого резонанса согласуется с результатами ARPES-измерений (рис. 7б) и DFT-расчётов (рис. 7г).

2.6. Магнитные уровни Eu из измерений ResPES и расчёты магнитной структуры подрешётки Eu

Тонкая структура уровней подрешётки Eu была измерена в [36] методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии (Resonant PhotoElectron Spectroscopy, ResPES) на пороге поглощения $\text{Eu } 4d \rightarrow 4f$ с использованием фотонов с энергией 142 эВ. Измерения проводились при систематическом изменении температуры от 40 до 5 К, т.е. в нормальном состоянии, в сверхпроводящем состоянии с магнитно-неупорядоченной подрешёткой Eu ($35 > T > 15$ К) и в магнитно-упорядоченном сверхпроводящем состоянии ($T < 15$ К); результаты приведены на рис. 8. Духвалентное состояние Eu с $4f^7$ -электронной конфигурацией имеет большой чисто спиновый магнитный момент $7\mu_B$, который определяет сложные магнитные свойства подрешётки Eu.

Как видно из рис. 8, при понижении температуры в области менее $T_m \approx 15$ К спектральный вес переносится из боковых резонансов в центральный пик, соответствующий основному состоянию. Это можно объяснить проявлением дальнего ферромагнитного (ФМ) порядка $4f$ -моментов в слое Eu. Когда ФМ-порядок устанавливается вследствие обменного взаимодействия, которое связывает соседние $4f$ -магнитные моменты, между угловыми моментами устанавливается дальняя ориентация, ведущая к предпочтительному углу между падающим светом и угловым моментом. Последнее предполагает различную вероятность возбуждения ферромагнитно-упорядоченных $4f$ -состояний и парамагнитно-неупорядоченных $4f$ -состояний с почти изотропной ориентацией углового момента. Вставка на рис. 8а показывает широкий "хвост" спектра валентной зоны без какой-либо спектральной структуры в диапазоне энергии связи 5–8 эВ, которая указывала бы на присутствие трёхвалентного Eu, ясно доказывая, что атомы Eu в $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ находятся в состоянии Eu^{2+} , без примеси состояний Eu^{3+} . Рассчитанный в рамках DFT магнитный момент Eu $6,97\mu_B$ также хорошо согласуется с экспериментом.

Электронные спектры в [36] были рассчитаны для трёх различных состояний подрешётки Eu: ФМ, АФМ-180 и АФМ-90, соответствующих полностью ФМ-упорядочению и геликоидальному АФМ-упорядочению с поворотом вектора ФМ-намагниченности между соседними слоями Eu на угол 180° и 90° , как было теоретически предложено в [25] и выявлено экспериментально из брэгговского рассеяния нейтронов [24]. Из расчётов следует, что, независимо от типа магнитного упорядочения Eu, зоны, формирующие электронные карманы в точках М на уровне Ферми, почти полностью определяются $d_{xz(yz)}$ -орбиталями Fe, тогда как зоны, формирующие дырочные карманы, определяются смесью различных $3d$ -орбиталей Fe. Главный результат этих вычислений — зонная структура на уровне Ферми и орбитальный характер $3d$ -зон Fe почти не зависят от типа магнитного упорядочения моментов электронов $4f$ -орбиталей Eu. По этой причине спаривающее взаимодействие среди $3d$ -электронов Fe нечувствительно к магнитному упорядочению атомов Eu.

Из сопоставления энергий трёх различных конфигураций магнитного упорядочения моментов Eu в [36] было найдено, что конфигурация АФМ-90 является энергетически наиболее выгодной. Полная энергия АФМ-180, приходящаяся на одну формульную единицу (ф.е.), выше на 1,8 мэВ, а ФМ-конфигурация наименее выгодна, поскольку имеет энергию на 4,4 мэВ/ф.е. выше, чем АФМ-90 [36].

3. Заключение

В последние три года были проведены интенсивные экспериментальные и теоретические исследования недавно открытого магнитного сверхпроводника стехиометрического состава $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ с использованием ARPES и ResPES высокого разрешения, STS, андреевской спектроскопии, метода электронного спинового резонанса (Electron Spin Resonance, ESR) и измерения термодинамических свойств. В результате этих экспериментальных исследований и теоретических первопринципных DFT-расчётов подтверждён геликоидальный тип магнитного упорядочения моментов Eu и теоретически установлено, что наименьшей энергией обладает геликоидальный тип магнитной структуры АФМ-90 с поворотом вектора намагниченности на 90° между слоями Eu.

ARPES-измерения показали, что зонная структура EuRb-1144 весьма похожа на структуру родительских соединений класса 122 железосодержащих сверхпроводниковых немагнитных пниктидов. Измеренная методом ARPES и подтверждённая методом STS зонная структура согласуется с теоретически рассчитанной. Эти результаты ясно показывают положение уровней Eu с большой спектральной плотностью на $\sim 1,7$ эВ ниже энергии Ферми.

DFT-расчёты также свидетельствуют о том, что тип магнитного упорядочения слабо отражается на электронном спектре 3d-состояний Fe вблизи уровня Ферми, которые участвуют в сверхпроводящем спаривании. Измерения сверхпроводящих свойств с помощью термодинамических измерений, ARPES и андреевской спектроскопии выявили полностью щелевое состояние s-типа симметрии с небольшой анизотропией в k_x-k_y -плоскости. Температурные зависимости амплитуды параметра порядка для различных карманов ПФ согласуются с моделью БКШ. Таким образом, сверхпроводящие свойства EuRb-1144 в основном оказываются нечувствительными к самому факту и к типу магнитного упорядочения.

Нельзя, однако, распространять описанные здесь результаты слишком широко и считать, что сверхпроводимость и магнитное упорядочение полностью независимы. В недавней работе [40] было предсказано, что магнитное упорядочение при $T = T_m$ должно влиять не на амплитуду сверхпроводящего параметра порядка, а на плотность сверхпроводящего конденсата ρ_s . Первые измерения профиля абрикосовских вихрей [41] подтверждают это теоретическое предсказание. Аномалия в теплоёмкости, найденная в работе [42], интерпретирована авторами как переход Березинского–Костерлица–Таулеса (БКТ) при $T = 15$ К. Температурная эволюция линии ESR также обсуждалась в терминах топологического перехода БКТ [43].

Другой интересный вопрос состоит в механизме установления дальнего АФМ-порядка слоёв Eu ; при этом электроны Fe орбиталей одновременно участвуют в спаривании s-типа и переносят спиновый момент между слоями Eu . Нельзя исключить, что по мере изменения температуры могут возникать фазовые переходы между различными типами магнитного упорядочения, включая более сложные, чем геликоидальный.

Благодарности

Синтез кристаллов, характеристика, исследования по магнитотранспорту и андреевской спектроскопии были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. А.С.У., А.В.С. и В.А.В. признательны за финансовую поддержку в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект "Физика высокотемпературных сверхпроводников и новых квантовых материалов" 0023-2019-0005). К.С.П. и В.М.П. благодарны за поддержку Российским

научным фондом (РНФ) (проект № 21-12-00394). С.В.Е. признателен за финансовую поддержку в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН (проект FWRW-2019-0032). В.С.С. и И.А.Г. благодарят за поддержку в части СТМ-исследований РНФ (проект № 18-72-10118).

Список литературы

1. Zapf S, Dressel M *Rep. Prog. Phys.* **80** 016501 (2017)
2. Paglione J, Greene R L *Nat. Phys.* **6** 645 (2010)
3. Si Q, Yu R, Abrahams E *Nat. Rev. Mater.* **1** 16017 (2016)
4. Dutta A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **25** 375602 (2013)
5. Cao G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **23** 464204 (2011)
6. Ren Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 137002 (2009)
7. Nowik I et al. *J. Phys. Condens. Matter* **23** 065701 (2011)
8. Stolyarov V S et al. *Sci. Adv.* **4** aat1061 (2018)
9. Вещунов И С и др. *Письма в ЖЭТФ* **105** 87 (2017); Veshchunov I S et al. *JETP Lett.* **105** 98 (2017)
10. Nandi S et al. *Phys. Rev. B* **89** 014512 (2014)
11. Devizorova Zh, Mironov S, Buzdin A *Phys. Rev. Lett.* **122** 117002 (2019)
12. Ghigo G et al. *Phys. Rev. Research* **1** 033110 (2019)
13. Grebenchuk S Yu et al. *Phys. Rev. B* **102** 144501 (2020)
14. Devizorova Zh, Buzdin A *Phys. Rev. B* **100** 104523 (2019)
15. Müller K-H, Narozhnyi V N *Rep. Prog. Phys.* **64** 943 (2001)
16. Iyo A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3410 (2016)
17. Anderson P W, Suhl H *Phys. Rev.* **116** 898 (1959)
18. Vlasko-Vlasov V K et al. *Phys. Rev. B* **99** 134503 (2019)
19. Stolyarov V S et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 9393 (2020)
20. Bao J-K et al. *Cryst. Growth Des.* **18** 3517 (2018)
21. Liu Y et al. *Phys. Rev. B* **93** 214503 (2016)
22. Hao J et al. *Chinese Phys. B* **22** 087410 (2013)
23. Liu Y et al. *Sci. Bull.* **61** 1213 (2016)
24. Iida K et al. *Phys. Rev. B* **100** 014506 (2019)
25. Koshelev A E *Phys. Rev. B* **100** 224503 (2019)
26. Vlasenko V, Pervakov K, Gavrilkin S *Supercond. Sci. Technol.* **33** 084009 (2020)
27. Bean C P *Rev. Mod. Phys.* **36** 31 (1964)
28. Кузьмичева Т Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **104** 864 (2016); Kuzmicheva T E et al. *JETP Lett.* **104** 852 (2016)
29. Кузьмичёва Т Е и др. *УФН* **184** 888 (2014); Kuzmicheva T E et al. *Phys. Usp.* **57** 819 (2014)
30. Kuzmicheva T E et al. *Europhys. Lett.* **102** 67006 (2013)
31. Abdel-Hafiez M et al. *Phys. Rev. B* **97** 134508 (2018)
32. Bezotosnyi P I et al. *Phys. Rev. B* **100** 184514 (2019)
33. Majumdar A et al. *Phys. Rev. Mater.* **4** 084005 (2020)
34. Kümmel R, Gunsenheimer U, Nicolisky R *Phys. Rev. B* **42** 3992 (1990)
35. Moreland J, Ekin J W *J. Appl. Phys.* **58** 3888 (1985)
36. Kim T K et al. *Phys. Rev. B* **103** 174517 (2021)
37. Evtushinsky D V et al. *Phys. Rev. B* **79** 054517 (2009)
38. Evtushinsky D V et al. *Phys. Rev. B* **89** 064514 (2014)
39. Ding H et al. *Europhys. Lett.* **83** 47001 (2008)
40. Koshelev A E *Phys. Rev. B* **102** 054505 (2020)
41. Collomb D et al. *Phys. Rev. Lett.* **126** 157001 (2021)
42. Willa K et al. *Phys. Rev. B* **99** 180502 (2019)
43. Hemmida M et al. *Phys. Rev. B* **103** 195112 (2021)

Novel magnetic stoichiometric superconductor compound $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$

T.K. Kim⁽¹⁾, K.S. Pervakov⁽²⁾, V.A. Vlasenko⁽²⁾, A.V. Sadakov⁽²⁾, A.S. Usoltsev⁽²⁾, D.V. Evtushinsky⁽³⁾, S. Jung⁽¹⁾, G. Poelchen^(4,5), K. Kummer⁽⁵⁾, D. Roditchev^(6,7,8), V.S. Stoliarov^(8,9,10), I.A. Golovchanskiy^(8,9,10), D.V. Vyalykh^(11,12), V. Borisov⁽¹³⁾, R. Valenti⁽¹³⁾, A. Ernst^(14,15), S.V. Ereemeev⁽¹⁶⁾, E.V. Chulkov^(11,17,18), V.M. Pudalov^(2,19,*)

⁽¹⁾ Diamond Light Source, Harwell Campus, OX11 0DE Didcot, United Kingdom

⁽²⁾ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽³⁾ Laboratory for Quantum Magnetism, Institute of Physics, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland

⁽⁴⁾ Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

⁽⁵⁾ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

⁽⁶⁾ LPEM, ESPCI Paris, PSL Research University, CNRS, 75005 Paris, France

⁽⁷⁾ Sorbonne Université, CNRS, LPEM, 75005 Paris, France

⁽⁸⁾ Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudny, Moscow region, Russian Federation

⁽⁹⁾ Dukhov Research Institute of Automatics, ul. Sushchevskaya 22, 119017 Moscow, Russian Federation

⁽¹⁰⁾ National University of Science and Technology MISIS, Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation

⁽¹¹⁾ Donostia International Physics Center, 20018 Donostia-San Sebastián, Basque Country, Spain

⁽¹²⁾ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48013 Bilbao, Spain

⁽¹³⁾ Institut für Theoretische Physik, Goethe-Universität Frankfurt, D-60438 Frankfurt am Main, Germany

⁽¹⁴⁾ Institut für Theoretische Physik, Johannes Kepler Universität, A 4040 Linz, Austria

⁽¹⁵⁾ Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, D-06120 Halle, Germany

⁽¹⁶⁾ Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskii prosp. 2/1, 634055 Tomsk, Russian Federation

⁽¹⁷⁾ St. Petersburg State University, Universitetskaya naberezhnaya 7-9, 199034 St. Petersburg, Russian Federation

⁽¹⁸⁾ Departamento de Física de Materiales UPV/EHU and Centro de Física de Materiales (CFM-MPC), Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20080, Donostia-San Sebastián, Basque Country, Spain

⁽¹⁹⁾ National Research University Higher School of Economics, ul. Myasnitskaya 20, 101000 Moscow, Russian Federation

E-mail: (*) pudalov@sci.lebedev.ru

In the new stoichiometric high-temperature iron-based superconductor $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$, superconductivity coexists with a peculiar long-range magnetic order of the Eu 4f states; their coexistence is an enigma and a challenge for both experiment and theory. Using angle resolved photoelectron spectroscopy (ARPES), resonant photoemission spectroscopy (ResPES), Andreev reflection spectroscopy, scanning tunneling spectroscopy and DFT band structure calculations, we have made significant progress in solving this puzzle. Our results unambiguously indicate separation between the electronic states of Fe (superconductivity) and Eu (magnetism), and demonstrate the existence of superconducting and long-range magnetic orders almost independently of each other.

Keywords: iron-based superconductors, coexistence of superconductivity and magnetism

PACS numbers: 74.25.-q, 74.25.Ha, 74.70.-b

Bibliography — 43 references

Received 12 May 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (7) 790–798 (2022)

Physics – Uspekhi **65** (7) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.039018>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.05.039018>