

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ  
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
Проект РФФИ # 11-02-00147

## Электронная структура новых сверхпроводников на основе железа: от пниктидов к халькогенидам и другим аналогичным системам

И. А. Некрасов<sup>+1)</sup>, М. В. Садовский<sup>+\* 1)</sup>

<sup>+</sup>Институт электрофизики УрО РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 апреля 2014 г.

В обзоре обсуждаются и сравниваются электронные спектры новых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе железа, а также ряда других химически аналогичных соединений. Особое внимание уделено халькогениду железа  $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ , изоструктурному пниктиду  $BaFe_2As_2$  (122). Показано, что поверхности Ферми для  $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$  существенно отличаются от таковых в пниктидах. При помощи LDA+DMFT- и LDA'+DMFT-расчетов продемонстрировано, что электронные корреляции в  $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$  оказывают существенно большее влияние на электронную структуру, нежели в наиболее изученной системе 122. Также обсуждается электронная структура нескольких многозонных сверхпроводников, аналогичных по химическому составу железосодержащим ВТСП, но имеющих относительно небольшую  $T_c$  (таких, как  $SrPt_2As_2$ ,  $APt_3P$ ,  $(Sr,Ca)Pd_2As_2$ ), и несверхпроводящего соединения  $BaFe_2Se_3$ . Показано, что электронная структура данных систем существенно отличается от ранее изученных пниктидов и халькогенидов железа. Величина  $T_c$  в этих системах может быть понята на основе простой модели Бардина–Купера–Шиффера.

DOI: 10.7868/S0370274X14100099

**1. Введение.** Открытие нового класса сверхпроводников на основе железа [1] привлекло огромное внимание. Это привело к существенному всплеску экспериментальных и теоретических исследований (см. обзоры [2–4]). Известные сейчас сверхпроводники на основе железа делятся на два класса: пниктиды и халькогениды. Перечислим основных представителей этих классов, изучаемых в настоящее время (детальные ссылки на экспериментальные работы можно найти в [5]):

1) легированные системы RE1111 (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$  порядка 25–55 K, имеющие химическую формулу  $RE O_{1-x}F_xFeAs$ ;

2) легированные системы A122 (A = Ba, Sr), такие, как  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ , с  $T_c$  около 38 K;

3) так называемые 111 системы типа  $Li_{1-x}FeAs$  с  $T_c \sim 18$  K;

4) (Sr, Ca, Eu)FFeAs с  $T_c \sim 36$  K;

5)  $FeSe_x$ ,  $FeSe_{1-x}Te_x$  с  $T_c$  до 14 K;

6)  $(K, Cs)_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$  с  $T_c$  до 31 K.

Последовавший за открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в арсенидах железа интенсивный поиск позволил получить несколько новых сверхпроводящих систем, которые можно считать химическими аналогами ферропниктидов и феррохалькогенидов (например,  $BaNi_2As_2$  [6],  $SrNi_2As_2$  [7],  $SrPt_2As_2$  [8],  $SrPtAs$  [9]). Однако данные системы обладают достаточно низкой температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Недавно было открыто еще несколько систем на основе платины:  $APt_3P$  (A = Sr, Ca, La) [10] с  $T_c$ , равной 8.4, 6.6 и 1.5 K соответственно. Вызывала интерес система  $BaFe_2Se_3$  (Ba123) [11], которая рассматривалась как потенциальный сверхпроводник, аналогичный  $(K,Cs)Fe_2Se_2$  (по предварительным данным в ней наблюдалась сверхпроводимость с  $T_c \sim 11$  K). Однако затем было показано, что сверхпроводимость в Ba123 не проявляется вплоть до 1.8 K [12]. Данная система оказалась антиферромагнитной (АФМ) “спиновой лестни-

<sup>1)</sup>e-mail: nekrasov@iep.uran.ru; sadovski@iep.uran.ru

цей” с нетривиальным упорядочением [11, 12]. Сверхпроводимость была также открыта и в соединениях на основе палладия,  $(\text{Sr,Ca})\text{Pd}_2\text{As}_2$ , со значениями  $T_c = 0.92$  и  $1.27$  К соответственно [13].

Данный обзор основан на нашем цикле работ по исследованию электронной структуры всех указанных систем в рамках теории функционала плотности и современных методов учета сильных корреляций, таких, как LDA+DMFT [14] и LDA'+DMFT [15, 16] для халькогенидов железа [17, 18], а также на результатах LDA-расчетов для вышеупомянутых сопутствующих систем [19–22].

Этим работам предшествовала достаточно большая серия наших работ по пниктидам и халькогенидам железа [23–27], результаты которой достаточно подробно отражены в обзорах [2, 5].

Все представленные в данной статье LDA-расчеты зонной структуры выполнены с использованием базиса линейаризованных маффин-тин орбиталей (LMTO) [28] с набором установок по умолчанию.

Как мы увидим, все рассмотренные системы являются типичными многозонными сверхпроводниками, что и делает их потенциально интересными с точки зрения поисков ВТСП [29, 30].

**2. Электронная структура и корреляции в халькогенидах железа.** **2.1. Система  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$ .** Одними из наиболее интересных систем на основе халькогенидов железа, изучавшихся в последние годы, являются соединения типа  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  [31],  $\text{Cs}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  [11] и  $(\text{Tl,K})\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_{2-y}$  [32]. Экспериментально показано, что в соединении  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  наблюдается нетривиальный АФМ-порядок с достаточно высокой температурой Нееля –  $550$  К. Одновременно практически в той же области температур в этой системе происходит и упорядочение вакансий в подрешетке железа [33]. Фактически в системе  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  наблюдается большое количество различных фаз. Поэтому до сих пор, строго говоря, неизвестна фаза, являющаяся прародительницей сверхпроводящей фазы. В ряде работ предложено считать, что исходной для сверхпроводимости фазой служит стехиометрический состав  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$  [5, 34, 35]. Однако имеются и другие точки зрения [36]. Примечательно, что синтезировать кристалл  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$  со стехиометрическим составом пока не удалось.

Важным шагом в изучении данного селенида стало измерение спектра фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES) для состава  $\text{K}_{0.76}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$  [37]. Согласно результатам этих экспериментов квазичастичные дисперсии заметно перенормированы взаимодействием. Например, экспериментально получен-

ная величина перенормировки квазичастичной массы для  $\text{Fe-}3d_{xz,yz}$ -орбиталей равна 3, а для  $\text{Fe-}3d_{xy}$ -орбитали – 10. Эти факты ясно указывают на необходимость теоретического изучения влияния электрон-электронных взаимодействий на свойства данной системы.

Впервые электронный спектр  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  в LDA-приближении был получен в работах [27, 38].

**Кристаллическая структура.** Как уже отмечалось выше, системы  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  и  $\text{Cs}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  являются структурными аналогами  $\text{Ba122}$  (см. работу [24]). Они имеют следующие параметры кристаллической структуры: для  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$   $a = 3.9136$  Å,  $c = 14.0367$  Å,  $z_{\text{Se}} = 0.3539$  [31]; для  $\text{Cs}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$   $a = 3.9601$  Å,  $c = 15.2846$  Å,  $z_{\text{Se}} = 0.3439$  [11].

**Электронная структура.** На рис.1 проведено сравнение зонной структуры и плотностей состояний  $\text{Ba122}$  [24] (слева) с соответствующими расчетными данными для  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (черные линии) и  $\text{Cs}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (серые линии) (справа) для стехиометрических составов с  $x = 0$  [27]. Сравнивая системы  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  и  $\text{Cs}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ , можно отметить, что они имеют практически одинаковую электронную структуру. В отличие от  $\text{Ba122}$  в этих системах  $\text{Fe-}3d$ - и  $\text{Se-}4p$ -состояния разделены по энергии. Кроме того, в  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$   $\text{Se-}4p$ -состояния на  $0.7$  эВ ниже, чем  $\text{As-}4p$ -состояния.

Аналогично  $\text{Ba122}$  на уровень Ферми в исследуемых халькогенидах выходят практически только  $\text{Fe-}3d$ -состояния. Так же как и для  $\text{Ba122}$  [24] и других ферропниктидов, основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми дают  $t_{2g}$ -состояния ( $xy$ ,  $xz$  и  $yz$ ). Состояния  $e_g$ -симметрии ( $3z^2 - r^2$  и  $x^2 - y^2$ ) практически не дают вклад на уровне Ферми. Главное различие между  $\text{Ba122}$  и новыми системами наблюдается около  $\Gamma$ -точки. Для  $(\text{K,Cs})\text{Fe}_2\text{Se}_2$  в направлении  $Z-\Gamma$  антисвязывающая часть  $\text{Se-}4p_z$ -орбитали образуют электронный карман. В  $\text{Ba122}$  соответствующая зона лежит на  $0.4$  эВ выше и проходит намного круче. Таким образом, данная зона проходит достаточно далеко от  $\Gamma$ -точки. Тем не менее если легировать системы  $(\text{K,Cs})\text{Fe}_2\text{Se}_2$  дырками, то полученная в окрестности уровня Ферми зонная структура (при величине дырочного легирования 60 %) будет схожа с зонами  $\text{Ba122}$  (три дырочных цилиндра). Стехиометрическая система  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$  имеет один маленький электронный карман и большой дырочный карман. В  $\text{CsFe}_2\text{Se}_2$  есть только один электронный карман возле  $\Gamma$ -точки.

На рис.2 показаны поверхности Ферми, полученные в LDA-расчетах для  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (вверху) и  $\text{Cs}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (внизу) для различных уровней легиро-

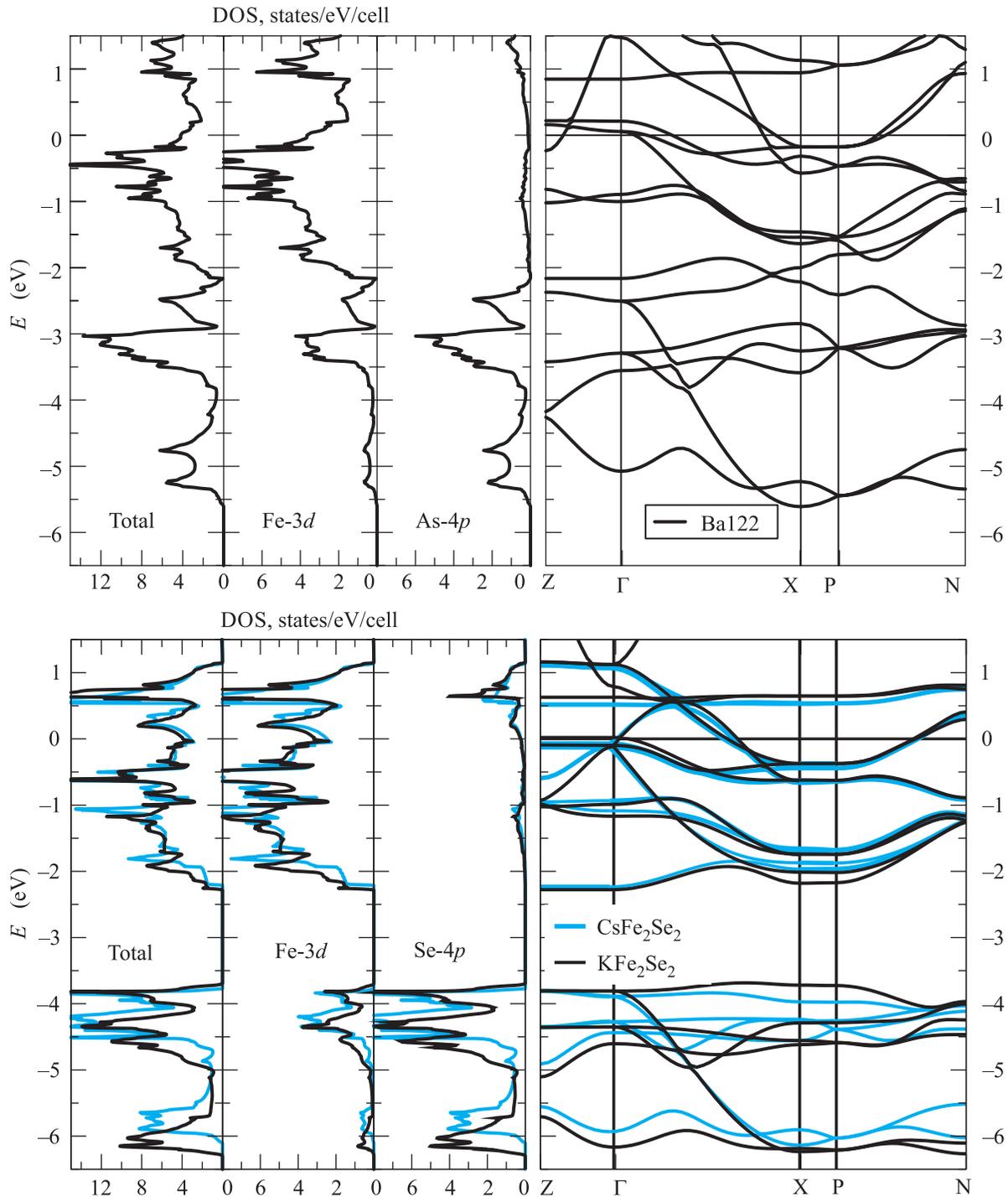


Рис. 1. Зонные дисперсии и плотности состояний для Ba122 (слева), а также  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$  (черные линии) и  $\text{CsFe}_2\text{Se}_2$  (серые линии) (справа), полученные в LDA-расчетах. Уровень Ферми – нуль энергий

вания:  $x = 0$  (слева), 0.2 (в середине) и 0.6 (справа). Во всех случаях вне зависимости от уровня легирования имеются два практически двумерных электронных листа в углах зоны Бриллюэна. Наибольшие отличия систем  $(\text{K}, \text{Cs})\text{Fe}_2\text{Se}_2$  от пниктида Ba122 на-

блюдаются вокруг  $\Gamma$ -точки, особенно для  $x = 0$  и 0.2. Для уровня легирования  $x = 0.6$  оба селенида, с K и Cs, имеют поверхности Ферми, схожие с Ba122 (см. рис. 2 и работу [24]), с типичными дырочными цилиндрами в центре зоны Бриллюэна.

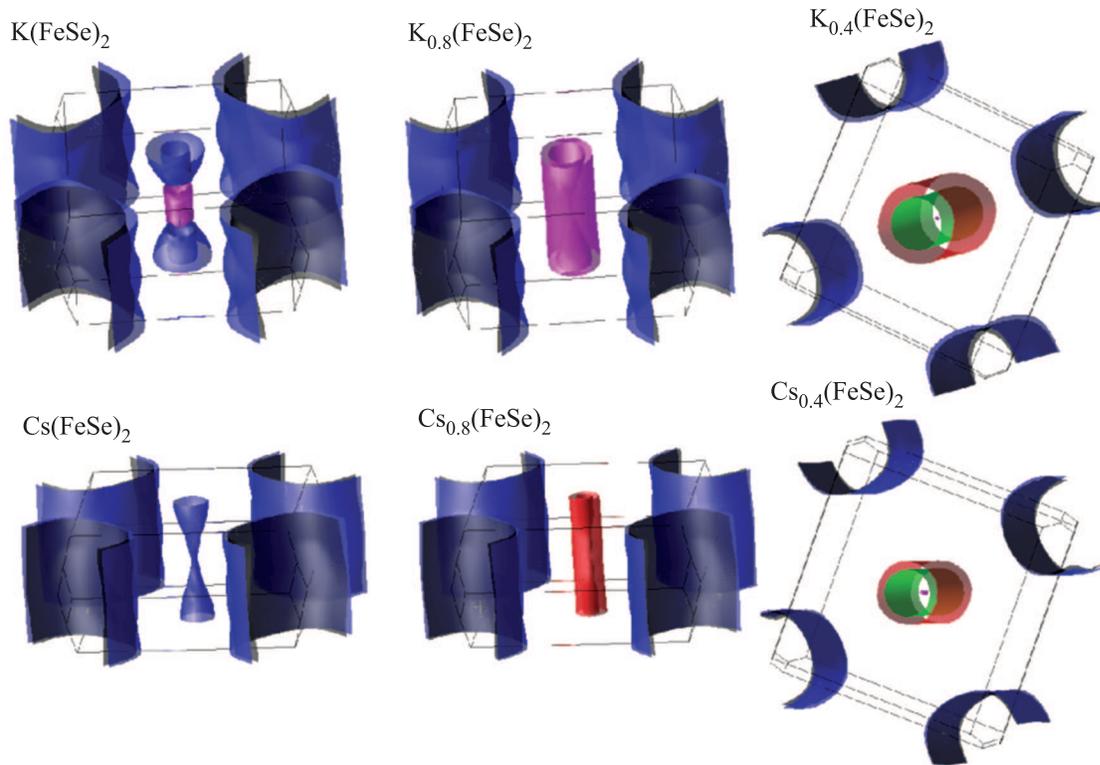


Рис. 2. Поверхности Ферми, полученные в LDA-расчетах для  $K_{1-x}Fe_2Se_2$  (вверху) и  $Cs_{1-x}Fe_2Se_2$  (внизу) для различных уровней легирования:  $x = 0$  (слева), 0.2 (в середине) и 0.6 (справа)

Таким образом, для уровней легирования, соответствующих составам, в которых наблюдается сверхпроводимость, топология поверхностей Ферми сильно отличается от таковой в  $Ba122$ . В частности, отсутствует какой-либо “нестинг” электронных и дырочных поверхностей Ферми (который во многих работах по пниктидам считался важным для объяснения их магнитных свойств и высокотемпературной сверхпроводимости).

В работе [11] было показано, что температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  исследуемых K- и Cs-материалов зависит от высоты Se над плоскостью ионов Fe [39]. Подробно этот вопрос исследовался в нашей работе [40]. Сделаем простые оценки, используя стандартное выражение для  $T_c$  в теории Бардина–Купера–Шиффера (БКШ):  $T_c = 1.14\omega_D e^{-2/gN(E_F)}$ . Величина полной плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  составляет 3.94 сост./эВ/эл.яч. для  $KFe_2Se_2$  и 3.6 сост./эВ/эл.яч. для  $CsFe_2Se_2$ . Взяв частоту Дебая  $\omega_D = 350$  К и константу связи  $g = 0.21$  эВ, полученную для  $Ba122$  (см. работу [40]), находим  $T_c = 34$  и 28.6 К для K- и Cs-селенидов соответственно (отношение  $T_c$  для данных систем равно 1.18). Эти оценки достаточно хорошо согласуются с экспериментальными

данными (31 [31] и 27 К, отношение величин  $T_c$  равно 1.15) [11]. Меньшие значения  $T_c$  в  $CsFe_2Se_2$  могут быть объяснены изотопическим эффектом. Согласно представленным расчетам при дырочном легировании 60% величина  $N(E_F)$  возрастет до 4.9 сост./эВ/эл.яч в K-селениде и 4.7 сост./эВ/эл.яч в Cs-селениде. Поэтому можно ожидать, что соответствующие температуры сверхпроводящего перехода для таких легированных систем составят 57 и 52 К.

Отметим, что в приведенных рассуждениях не обязательно предполагается электрон-фононный механизм сверхпроводимости, а величина  $\omega_D$  может относиться к любому бозонному возбуждению, ответственному за спаривание (например, спиновые флуктуации).

2.2. Система  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$ . Для исследования корреляционных эффектов в системах  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  [17] и  $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$  в зависимости от величины дырочного легирования [18] использовался стандартный LDA+DMFT-подход [14], а также разработанная нами его модификация LDA'+DMFT [15, 16], позволяющая более последовательно решить проблему “двойного учета” кулоновского взаимодействия [41].

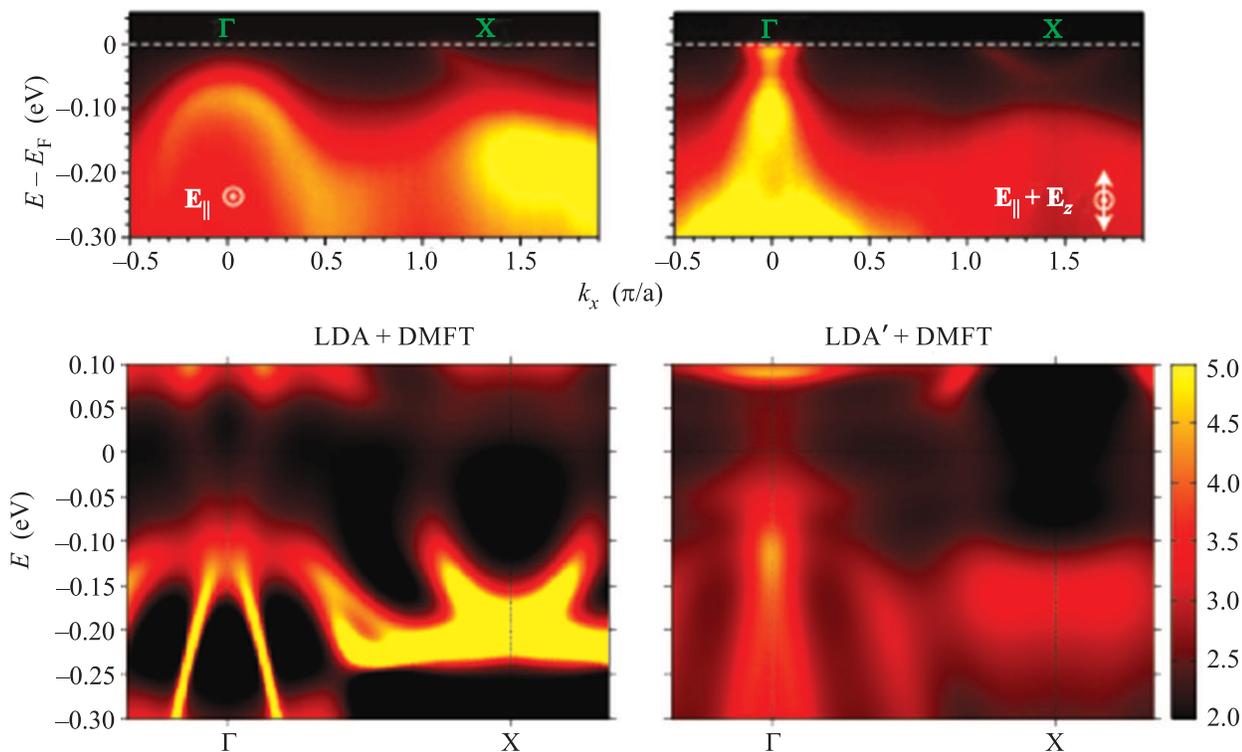


Рис. 3. Сравнение спектральных функций расчетов LDA+DMFT (слева внизу) и LDA'+DMFT (справа внизу) с ARPES-спектром (сверху) для  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$ . Интенсивность спектральной функции обозначена цветом. Нуль энергии – уровень Ферми

Для начала обсудим зонные структуры стехиометрического состава  $KFe_2Se_2$ , полученные в LDA- и LDA'-расчетах. Так же как и для оксидов переходных металлов (см. работы [15, 16]), LDA'-расчеты для  $KFe_2Se_2$  дают энергетические дисперсии на уровне Ферми, схожие по форме с LDA-результатами. Однако около  $\Gamma$ -точки имеются небольшие расхождения. Энергетический сдвиг Se-4p зоны в LDA'-расчете вниз по энергии относительно LDA-зон составляет примерно 0.5 эВ (см. работу [18]).

Для DMFT-расчетов величины кулоновского и обменного взаимодействий электронов на Fe-3d-оболочке были выбраны равными  $U = 3.75$  эВ и  $J = 0.56$  эВ соответственно [37]. Расчеты DMFT(QMC) выполнялись со следующими параметрами: обратная температура  $\beta = 40$  эВ<sup>-1</sup> (290 К), число интервалов на мнимом времени  $L = 180$ , число переворотов псевдоспинов при самосогласовании  $\sim 10^6$ . Для системы  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  полное число электронов для DMFT-расчетов бралось равным  $n_e = 26.52$ .

Для данного уровня легирования в окрестности уровня Ферми учет локального кулоновского взаимо-

действия привел к следующему [17]. Для состояний Fe-3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-орбитали практически ничего не изменилось. Для Fe-3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>-состояний над уровнем Ферми появился пик хаббардовской зоны. Для Fe-3d<sub>xz, yz</sub>- и Fe-3d<sub>xy</sub>-орбиталей произошло сильное изменение плотности состояний, напоминающее псевдоцелое поведение. Таким образом, уже из анализа плотностей состояний можно заключить, что корреляционные эффекты в соединении  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  достаточно существенны. При этом для разных орбитальных состояний их роль различна. Наиболее сильны они для Fe-3d<sub>xz, yz</sub>- и Fe-3d<sub>xy</sub>-орбиталей.

На рис. 3 приведено сравнение спектральных функций, посчитанных в подходах LDA+DMFT (слева внизу) и LDA'+DMFT (справа внизу), с фотоэмиссионным спектром с угловым разрешением ARPES для различных типов поляризации (сверху) [37] для химсостава  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$ . Вверху слева изображен ARPES-спектр, полученный с помощью света, поляризованного вдоль плоскости слоев атомов железа, а вверху справа – спектр, полученный от суммы поляризаций вдоль и поперек этих слоев. Снизу приведены полученные в LDA+DMFT- и LDA'+DMFT-расчетах спектральные функции

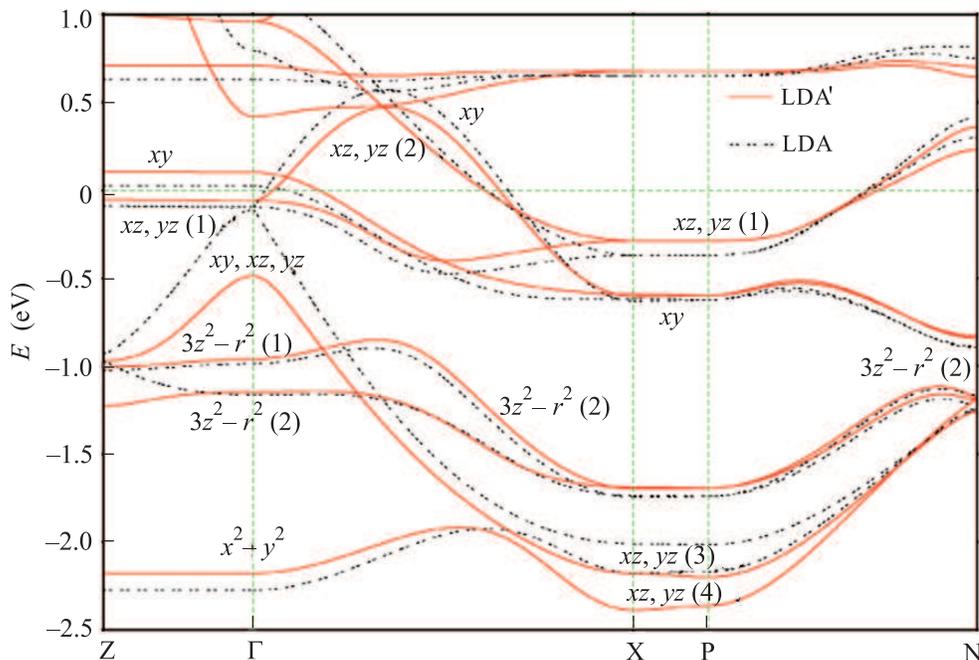


Рис. 4. (Цветной онлайн) Энергетические дисперсии из LDA'-расчета (красные линии)  $KFe_2Se_2$  вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна с обозначением зон, для которых были подобраны коэффициенты корреляционной перенормировки. Черные линии – энергетические дисперсии LDA-расчета. Нуль энергии соответствует уровню Ферми

вдоль экспериментально изучавшегося направления  $\Gamma$ – $X$  в том же интервале по энергии.

Из спектральных функций и ARPES-спектров видно, что около уровня Ферми ( $\pm 0.05$  эВ) не наблюдается выраженных максимумов интенсивности за исключением окрестности  $\Gamma$ -точки в эксперименте с полной поляризацией. Данный факт указывает на то, что  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  является плохим металлом, и подтверждает псевдощелевое поведение, проявляющееся в плотностях состояний [17]. Область высокой интенсивности около  $X$ -точки в ARPES-спектрах находится в интервале энергий от  $-0.25$  до  $-0.1$  эВ. Там же расположены квазичастичные зоны в LDA+DMFT и LDA'+DMFT спектральных функциях. Вблизи  $\Gamma$ -точки в одном из ARPES-спектров наблюдается энергетическая дисперсия с широким максимумом, а в другом – энергетическая дисперсия с более резким максимумом, которая доходит до уровня Ферми. В рассчитанных спектральных функциях в данной области энергий присутствуют две квазичастичные зоны. Форма квазичастичной зоны с широким максимумом в спектральных функциях, полученных в LDA+DMFT и LDA'+DMFT, примерно одинакова. Форма квазичастичной зоны с узким максимумом в LDA'+DMFT оказывается ближе к соответствующей энергетической дисперсии в ARPES-спектре (см. рис. 3).

Таким образом, мы видим, что для селенида железа  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  корреляционные эффекты играют важную роль. Они приводят к заметному изменению LDA энергетических дисперсий. В отличие от арсенидов железа, где квазичастичные зоны вблизи уровня Ферми хорошо определены [42–45], в соединении  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  на уровне Ферми наблюдается их сильное подавление. Это также подтверждает тот факт, что корреляционные эффекты в селениде железа  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  более сильны, нежели в арсенидах железа. Величина квазичастичной перенормировки (корреляционного сужения) зон на уровне Ферми определяется фактором 4–5, тогда как в арсенидах железа этот фактор равен 2–3 [45] при одних и тех же величинах параметров взаимодействия.

Поскольку электронные свойства системы  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  в области уровня Ферми подвержены сильному влиянию корреляционных эффектов, возникает вопрос: как изменяются корреляционные эффекты при разных степенях легирования соединения  $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ ? Для изучения этого вопроса в работе [18] было выбрано еще три уровня легирования: один соответствует стехиометрическому составу ( $n_e = 29.00$ ), а два других – промежуточные с полным числом электронов  $n_e = 28.00$  и  $n_e = 27.20$ . Так как для соединения  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  результаты, полученные в рамках LDA'+DMFT-

подхода, лучше согласуются с ARPES-спектром, для дополнительных уровней легирования проводились только LDA'+DMFT-расчеты. Было показано, что форма и положение одинаковых квазичастичных зон заметно трансформируются при изменении уровня легирования. Положение квазичастичных зон друг относительно друга также изменяется. Тем самым в зависимости от степени легирования изменяется и роль корреляционных эффектов для каждой из квазичастичных зон по отдельности. Для определения влияния локального кулоновского взаимодействия на каждую из зон в Fe-3d-полосе для рассмотренных четырех уровней легирования были найдены коэффициенты корреляционной перенормировки и величины смещений LDA'-зон для совпадения с максимумами спектральных функций LDA'+DMFT-расчетов. Полученные коэффициенты перенормировки и величины смещений (в скобках) LDA'-зон приведены в таблице. Смещения указаны в шкале энергий LDA'-зон в электронвольтах.

На рис. 4 черными пунктирными линиями представлены энергетические дисперсии LDA-расчета. По форме и положению они сходны с энергетическими дисперсиями LDA'-расчета. Поэтому коэффициенты корреляционной перенормировки в LDA+DMFT-расчетах будут примерно такими же, как и в LDA'+DMFT-расчетах (таблица). Данные для состава  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  ( $n_e = 26.52$ ) подтверждают этот вывод.

Энергетические дисперсии LDA'-расчета, расположенные в области от  $-1.0$  до  $0.4$  эВ, перенормируются взаимодействием сильнее, чем энергетические дисперсии, лежащие ниже  $-1.0$  эВ. Коэффициенты корреляционной перенормировки зон  $3z^2-r^2$  (2),  $xz$ ,  $yz$  (3),  $xz$ ,  $yz$  (4) и  $x^2-y^2$  (см. рис. 4 и таблицу), которые расположены в LDA'-расчете ниже  $-1.0$  эВ, близки к коэффициенту корреляционной перенормировки Fe-3d-полосы целиком. Зона  $xz$ ,  $yz$ ,  $xy$ , расположенная в интервале от  $-1.0$  до  $-0.5$  эВ, также слабо перенормируется, как и вся Fe-3d-полоса, а ее коэффициент корреляционной перенормировки практически не зависит от уровня легирования. Величина коэффициента корреляционной перенормировки зоны  $xz$ ,  $yz$  (2) слабо зависит от степени легирования и составляет около 2.5, хотя данная зона находится близко к уровню Ферми. Коэффициент корреляционной перенормировки зоны  $3z^2-r^2$  (1) резко возрастает до значения 4.7 при заполнении  $n_e = 26.52$ .

Для зоны  $xz$ ,  $yz$  (1) величина корреляционной перенормировки в нижней хаббардовской зоне монотонно растет с увеличением степени легирования, а в верхней – монотонно убывает. Для зоны  $xy$  зави-

симость от степени легирования немонотонна. В ее нижней хаббардовской зоне корреляционные эффекты растут с увеличением дырочного легирования достигают максимума при  $n_e = 27.20$ , а затем уменьшаются. В верхней хаббардовской  $xy$ -зоне при заполнениях  $n_e = 29.00$  и  $27.20$  величина корреляционной перенормировки достаточно велика (около 4.0). При полном заполнении ( $n_e = 28.00$ ) она меньше (1.7), а при  $n_e = 26.52$  верхняя хаббардовская  $xy$ -зона отсутствует.

Таким образом, для соединения  $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$  дырочное легирование от стехиометрического состава  $KFe_2Se_2$  до химсостава  $K_{0.76}Fe_{1.72}Se_2$  приводит к росту силы корреляционных эффектов при неизменных величинах прямого (хаббардовского,  $U$ ) и обменного (хундовского,  $J$ ) кулоновских взаимодействий. Эти эффекты различны для разных квазичастичных зон, а также для разных частей зоны Бриллюэна.

Возможно, главным качественным проявлением более сильной роли корреляционных эффектов в рассматриваемой системе, в отличие от всех изученных ранее сверхпроводников на основе железа, является отсутствие хорошо определенных квазичастичных зон в непосредственной окрестности уровня Ферми.

**3. Новые сверхпроводники – химические аналоги пниктидов железа.** 3.1. Система  $SrPt_2As_2$ . Кристаллическая структура. В работе [46] показано, что  $SrPt_2As_2$  имеет орторомбическую структуру с пространственной группой симметрии  $Pmmn$ . В некотором смысле эта система напоминает тетрагональную кристаллическую структуру типа  $CaBe_2Ge_2$  с пространственной группой симметрии  $P4/nmm$ . Данная структура изображена на рис. 5. В ней имеется два слоя тетраэдров,  $PtAs_4$  и  $AsPt_4$ , в элементарной ячейке. В одном слое квадратную решетку образуют ионы платины, в другом – мышьяка. На рис. 5 соответствующие тетраэдры выделены линиями. Наиболее похожей на  $SrPt_2As_2$  с точки зрения химической формулы является ВТСП-система  $BaFe_2As_2$  [47]. Однако в последней в элементарной ячейке имеется два зеркально перевернутых друг относительно друга слоя тетраэдров  $FeAs_4$  [24]. Отметим, что большинство пниктидов железа тоже имеет структуру  $P4/nmm$  [40]. В расчетах мы использовали идеализированную тетраэдрическую структуру с группой симметрии  $P4/nmm$  (детали см. в работе [19]). Параметры тетраэдрической кристаллической структуры можно получить, усредняя  $a$  ( $a = 4.482 \text{ \AA}$ ) и  $b$  ( $b = 4.525 \text{ \AA}$ ) для орторомбической фазы. Параметр  $c$  мы оставляли равным  $9.869 \text{ \AA}$ .

Величины коэффициентов корреляционной перенормировки отдельных LDA'-зон, обозначенных на рис. 4. В скобках приведены смещения в шкале энергий LDA'-зон (в эВ)

Орбитальный характер	$n_e = 26.52$	$n_e = 27.20$	$n_e = 28.00$	$n_e = 29.00$
$xy$ , LHB	1.5 (-0.23)	3.9 (-0.73)	2.65 (-0.61)	1.7 (-0.35)
$xy$ , UHB	нет	$\sim 4.0$ (+0.60)	1.7 (+0.25) часть (верх)	$\sim 4.0$ (+0.75)
$xz, yz$ (1) LHB	4.2 (-0.78)	3.0 (-0.75)	2.6 (-0.69)	1.7 (-0.38)
$xz, yz$ (1) UHB	1.6 (+0.19)	$\sim 2.5$ (+0.48)	3.0 (+0.56)	4.0 (+0.77)
$xz, yz$ (2)	2.3 (-0.48)	$\sim 2.5$ (-0.60)	2.6 (-0.69)	1.7 (-0.38)
$xz, yz, xy$	1.2 (-0.1)	1.3 (-0.09)	1.3 (-0.10)	1.4 (-0.17)
$3z^2 - r^2$ (1)	4.7 (-0.85)	2.0 (-0.30)	1.3 (-0.03)	1.25 (0.00)
$3z^2 - r^2$ (2)	1.1 (+0.25)	1.3 (0.00)	1.3 (-0.03)	1.25 (0.00)
$xz, yz$ (3)	1.1 (+0.10)	1.1 (+0.17)	1.0 (+0.40)	1.4 (-0.10)
$xz, yz$ (4)	1.1 (+0.10)	1.1 (+0.15)	1.0 (+0.35)	1.4 (-0.17)
$x^2 - y^2$	1.1 (+0.20)	1.0 (+0.32)	1.3 (-0.07)	1.3 (-0.07)
Fe3d-полоса целиком	1.3	1.3	1.25	1.25

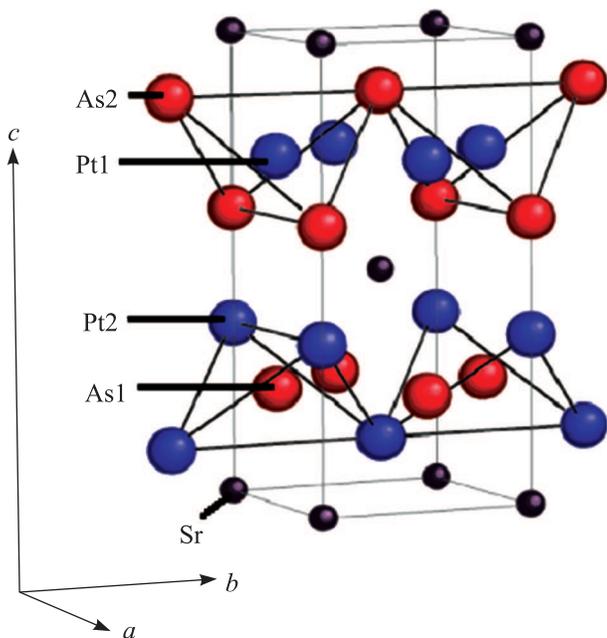


Рис. 5. Идеализированная тетрагональная кристаллическая структура  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$

**Электронная структура.** На рис. 6 показаны вычисленные в LDA-расчетах электронные зоны, построенные вдоль высокосимметричных направлений в первой зоне Бриллюэна для  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$ . Отметим, что зоны  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  имеют некоторое отдаленное сходство, например, с системой 1111 FeAs [23, 26] в окрестности M-точки. Однако вблизи уровня Ферми они абсолютно иные, нежели в системах 1111 и 122. Поскольку в  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  уровень Ферми пересекает

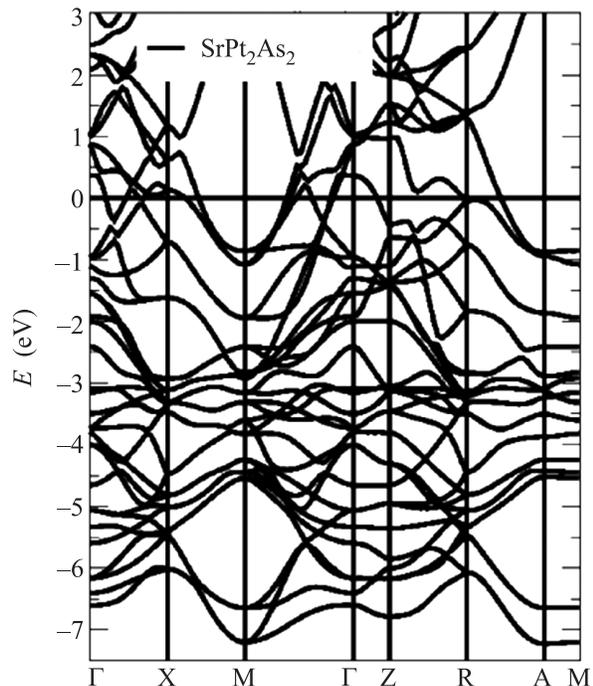


Рис. 6. Полученные в LDA электронные дисперсии для  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$ . Уровень Ферми – нуль энергии

несколько зон, можно говорить о существенно многозонной природе сверхпроводимости в данной системе (четыре зоны пересекают уровень Ферми в направлении  $\Gamma$ -X и шесть – в направлении M- $\Gamma$ ).

Как показано в работе [19], доминирующий вклад на уровне Ферми дают Pt1-5d-состояния. Тем не менее совместный вклад Pt2-5d и As1-4p, As2-4p в плотность состояний на уровне Ферми  $E_F$  является доста-

точно существенным. Это обстоятельство отличает  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  от ВТСП-пниктидов, где As-4*p*-состояния практически не выходят на уровень Ферми [23–26]. Основная часть спектрального веса Pt-5*d*-состояний лежит намного ниже уровня Ферми, что связано с большим числом валентных электронов на Pt, чем в Fe. Также с очевидностью Pt-5*d*-состояния являются более протяженными и имеют большую ширину зоны по сравнению с Fe-3*d*.

На рис. 7 показан сложный вид поверхности Ферми, полученной в LDA-приближении для рассматри-

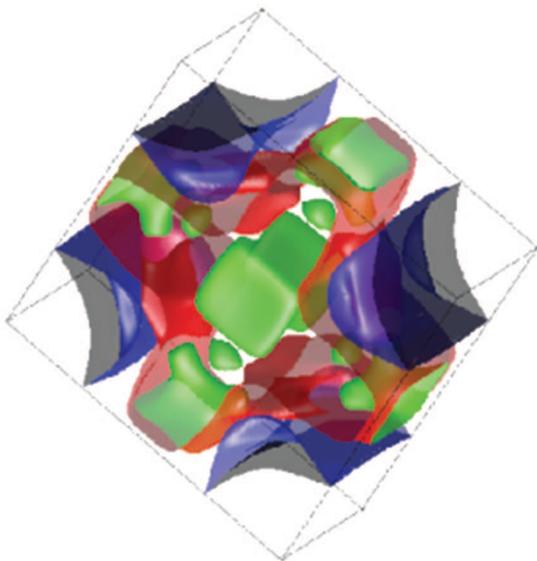


Рис. 7. Рассчитанная в LDA-приближении ферми-поверхность для  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$

ваемой системы. Большинство листов данной ферми-поверхности существенно трехмерны, что разительно отличает  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  от пниктидов 1111 и 122.

Как следует из вышесказанного,  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  имеет сложную зонную структуру вблизи уровня Ферми и сложную многолистную топологию поверхности Ферми, сильно отличную от наблюдающейся в пниктидах железа. В общем случае многозонная система может иметь также очень сложный тип куперовского спаривания со сверхпроводящими щелями различной величины на разных листах ферми-поверхности, как, например, в FeAs [29, 30]. Из общего симметричного анализа [48, 49] известно, что для тетрагональной симметрии и синглетных куперовских пар возможно изотропное или анизотропное *s*-спаривание или несколько типов *d*-спаривания. Однако только из соображений симметрии ничего нельзя сказать относительно спаривания *s*<sup>±</sup>-типа с изотропными щелями разного знака на различных листах поверхности

Ферми, которое считается наиболее вероятным для ферропниктидов [2, 30].

Проведем простейшие оценки величины  $T_c$  в рамках теории БКШ. Величина плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , полученная в наших расчетах, составляет 5.6 сост./эВ/эл.яч. Тогда коэффициент при линейном по температуре вкладе в теплоемкость по результатам LDA-расчетов получается равным  $\gamma_b = \frac{\pi^2}{3} N(E_F) = 13.1$  мДж/моль/К<sup>2</sup>. Это неплохо согласуется с экспериментальными оценками: 9.7 мДж/моль/К<sup>2</sup> [8]. Оценим спаривательную константу взаимодействия  $\lambda$  из выражения БКШ,  $T_c = 1.14\omega_D e^{-1/\lambda}$ , используя экспериментальную величину дебаевской частоты  $\omega_D$ . Для  $\omega_D = 200$  К и  $T_c = 5.2$  К [8] получим для  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$   $\lambda = 0.26$ . Теперь проведем оценку для изовалентных сверхпроводящих систем  $\text{BaNi}_2\text{As}_2$  [6] и  $\text{SrNi}_2\text{As}_2$  [7] с  $T_c$ , равной 0.7 [6] и 0.62 К [7]. Для этого нам потребуются значения полных LDA-плотностей состояний для систем BaNi и SrNi. Проведенные расчеты дали  $N(E_F) = 3.86$  сост./эВ/эл.яч. для BaNi и 2.81 сост./эВ/эл.яч. для SrNi, что хорошо согласуется с результатами [50, 51]. Изменив величину  $\lambda$  пропорционально изменению величины  $N(E_F)$ , получим для этих систем  $T_c = 0.97$  и 0.13 К соответственно, что хорошо согласуется с экспериментом [6, 7].

**3.2. Система  $\text{APt}_3\text{P}$ .** Еще одна новая система на основе платины –  $\text{APt}_3\text{P}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}$ ) – была открыта и описана в работе [10]. Там были получены значения  $T_c = 8.4, 6.6$  и 1.5 К соответственно. Здесь мы рассмотрим электронную структуру системы  $\text{SrPt}_3\text{P}$ , впервые найденную в работе [21].

**Кристаллическая структура.** Кристаллы  $\text{SrPt}_3\text{P}$  имеют тетрагональную группу симметрии  $P4/nmm$  с  $a = 5.8094$  Å и  $c = 5.3833$  Å [10] (см. рис. 8). Между слоями ионов стронция расположен “антиперовскитный” октаэдр  $\text{Pt}_6\text{P}$ , причем плоскостные ионы Pt1 занимают позиции 4*e* (1/4, 1/4, 1/2), а апексные ионы Pt2 – позиции 2*c* (0, 1/2, 0.1409). Фосфор внутри октаэдра также занимает позиции 2*c* с  $z = 0.7226$ . Отметим, что октаэдры  $\text{Pt}_6\text{P}$  не являются идеальными. Расстояние от PPt<sub>2</sub>-слоя до разных апексных ионов Pt2 оказывается различным, в то время как плоскостные ионы Pt1 формируют правильный квадрат. Из рис. 8 хорошо видно, что октаэдры  $\text{Pt}_6\text{P}$ , имеющие общую грань, образуют двумерную плоскость с квадратной решеткой. Далее мы предполагаем, что  $\text{LaPt}_3\text{P}$  обладает кристаллической структурой, идентичной  $\text{SrPt}_3\text{P}$ .

**Электронная структура.** Плотность состояний на уровне Ферми в основном определяется Pt1-5*d*-состояниями. Напомним, что ионы Pt1 образуют дву-

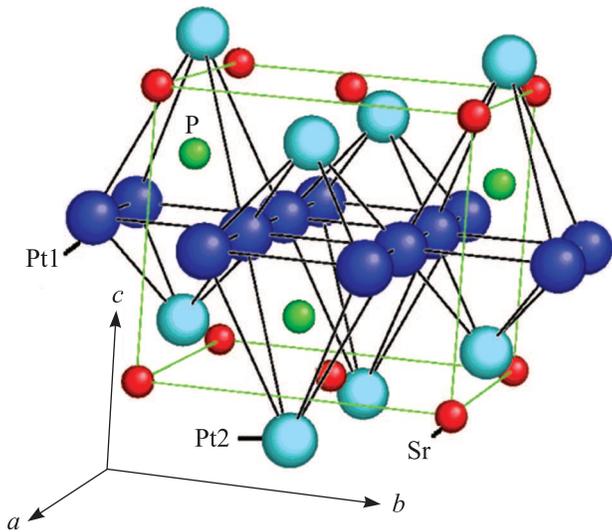


Рис. 8. Кристаллическая структура  $\text{SrPt}_3\text{P}$ . Октаэдры  $\text{Pt}_6\text{P}$  выделены Pt–Pt-связями

мерную квадратную решетку (см. рис. 8). Кроме того, на уровне Ферми есть небольшая примесь  $\text{Pt}2\text{-}5d$  и  $\text{P-}3p$ -состояний.

Величина плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  в рассматриваемых соединениях Sr и La составляет 4.69 и 3.77 сост./эВ/эл.яч. соответственно. Данные величины сравнимы с аналогичными значениями для ВТСП-пниктидов с относительно высокими  $T_c$  (см. работу [40]). Тогда для коэффициента  $\gamma_b$  при линейном члене в теплоемкости получаем 11 и 8.9 мДж/моль/ $\text{K}^2$  для  $\text{SrPt}_3\text{P}$  и  $\text{LaPt}_3\text{P}$  соответственно. Это достаточно хорошо согласуется с экспериментальными оценками для  $\text{SrPt}_3\text{P}$ , которые дали  $\gamma^{\text{exp}} = 12.7$  мДж/моль/ $\text{K}^2$  [10]. Строго говоря,  $\gamma^{\text{exp}}$  должно быть несколько больше, чем в модели свободных электронов, из-за перенормировки плотности состояний электрон-фононным взаимодействием:  $\gamma = (1 + \lambda)\gamma_b$ , где  $\lambda$  – безразмерная константа связи. Сравнивая экспериментальные данные и расчетные результаты, можно получить оценку  $\lambda = 0.15$ . Она соответствует случаю слабой связи и недостаточна для получения экспериментального значения  $T_c$ . Отметим, что по экспериментальным оценкам, сделанным в работе [10], так называемое отношение Вилсона  $R_W \sim 1$ , что подчеркивает отсутствие в  $\text{SrPt}_3\text{P}$  сильных корреляционных взаимодействий.

На рис. 9 изображены зонные дисперсии  $\text{SrPt}_3\text{P}$  (черные линии) и  $\text{LaPt}_3\text{P}$  (серые линии) в окрестности уровня Ферми, полученные в LDA-расчетах. Данные дисперсии сильно отличаются от дисперсий  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  (см. рис. 6) [19], а также ВТСП-пниктидов и халькогенидов (см. рис. 1) [5]. Обе системы  $\text{APt}_3\text{P}$

являются существенно трехмерными, что следует из наличия дисперсии вдоль направления  $\Gamma$ –Z. С точки зрения химического состава (без учета эффектов релаксации решетки) система  $\text{LaPt}_3\text{P}$  выглядит как электронно-легированная система  $\text{SrPt}_3\text{P}$ .

На рис. 10 представлены ферми-поверхности, полученные нами из LDA-расчетов для  $\text{SrPt}_3\text{P}$  (слева) и  $\text{LaPt}_3\text{P}$  (справа). В целом форма поверхности Ферми систем  $\text{APt}_3\text{P}$  сильно отличается от пниктидов и халькогенидов железа [24, 27]. В частности, данные ферми-поверхности имеют явный трехмерный характер и не содержат хорошо выраженных цилиндров.

Из всего вышесказанного об электронной структуре можно заключить, что семейство  $\text{APt}_3\text{P}$  представляет собой новый класс систем с многозонной сверхпроводимостью, как это и предполагалось на основе измерений коэффициента Холла в работе [10]. Система  $\text{SrPt}_3\text{P}$  – существенно двухзонный сверхпроводник, в то время как  $\text{LaPt}_3$  имеет достаточно сложную зонную структуру в окрестности поверхности Ферми. Поверхности Ферми обеих систем характеризуются большим числом листов с большим числом “карманов” в первой зоне Бриллюэна. При этом их топология легко и заметно изменяется при легировании.

В данном случае из общего симметричного анализа [48, 49] снова ясно, что для синглетных пар в принципе возможны обычное изотропное или анизотропное  $s$ -спаривание или же несколько типов  $d$ -спаривания. Наиболее вероятным, конечно, является  $s$ -спаривание, как это и предполагалось в работе [10]. Кроме того, дополнительные осложнения возникают в связи с многозонной природой соединений  $\text{APt}_3\text{P}$ . Трехмерная структура многолистной поверхности Ферми может привести к сложной структуре сверхпроводящей щели и различным величинам сверхпроводящих щелей на различных листах поверхности Ферми (см. обсуждение в работах [29, 30]). Тем не менее простое выражение БКШ,  $T_c = 1.14\omega_D e^{-1/\lambda}$ , позволяет сделать оценки безразмерной константы взаимодействия  $\lambda$  исходя из экспериментальных значений  $T_c$  и дебаевской частоты  $\omega_D = 190$  К [10]. Оценка дает  $\lambda = 0.31$  для  $T_c = 8.4$  К. Уменьшая величину  $\lambda$  пропорционально величине плотности состояний на уровне Ферми от 4.69 сост./эВ/эл.яч. в  $\text{SrPt}_3\text{P}$  до 3.77 сост./эВ/эл.яч. в  $\text{LaPt}_3\text{P}$ , получим для  $\text{LaPt}_3\text{P}$   $T_c = 4$  К, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 1.5 К.

Простейшее выражение теории БКШ дает для  $T_c$  лишь достаточно грубую оценку. Поэтому лучше использовать для нее формулу Мак-Миллана [52]. Довольно близкую оценку дает также выражение

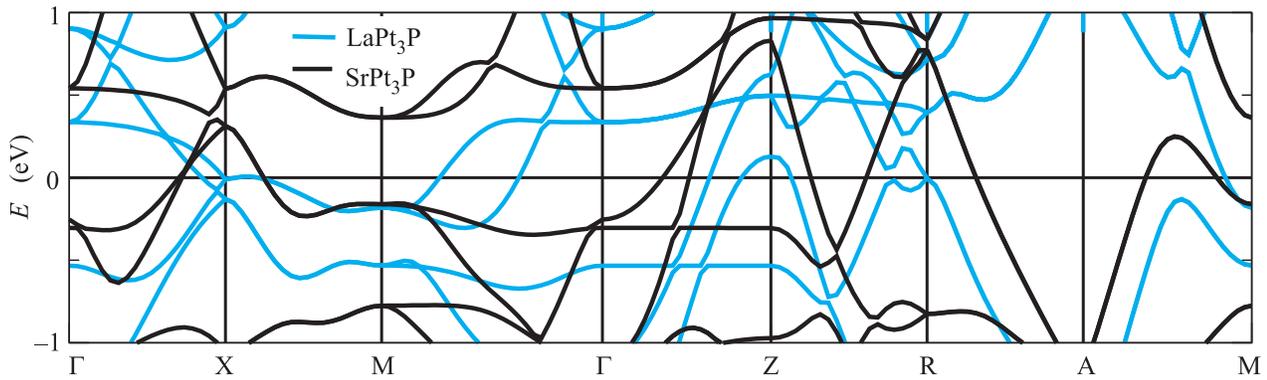


Рис. 9. Рассчитанные в LDA-приближении электронные дисперсии вблизи уровня Ферми для  $\text{SrPt}_3\text{P}$  (черные линии) и  $\text{LaPt}_3\text{P}$  (серые линии). Уровень Ферми – нуль энергии

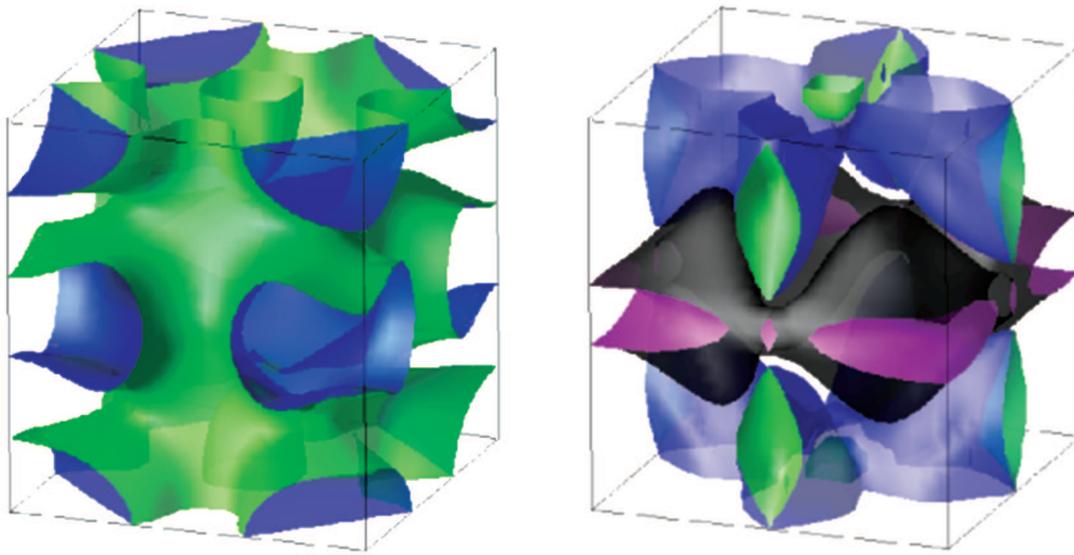


Рис. 10. Полученные из LDA-расчетов ферми-поверхности для  $\text{SrPt}_3\text{P}$  (слева) и  $\text{LaPt}_3\text{P}$  (справа)

Аллена–Дайнса [53], являющееся лучшей интерполяционной формулой для  $T_c$  в сверхпроводниках с сильной связью. Выберем сначала “оптимистичное” значение кулоновского псевдопотенциала  $\mu^* = 0$ . Тогда выражение Мак-Миллана дает  $\lambda = 0.61$  для  $\text{SrPt}_3\text{P}$  и величину  $T_c = 5.6\text{ K}$  для  $\text{LaPt}_3\text{P}$ . Предполагая более типичное значение  $\mu^* = 0.1$ , получим  $\lambda = 0.85$  для  $\text{SrPt}_3\text{P}$  и  $T_c = 5.4\text{ K}$  для  $\text{LaPt}_3\text{P}$ .

Подводя итоги, можно заключить, что значение  $T_c$  в  $\text{SrPt}_3\text{P}$  и  $\text{LaPt}_3\text{P}$  достаточно хорошо коррелирует с величиной полной плотности состояний на уровне Ферми аналогично ВТСП-никтидам и халькогенидам [5, 40]. В то же время полученные оценки  $T_c$  соответствуют сверхпроводимости со слабым или промежуточным спариванием в  $\text{APt}_3\text{P}$ . Это не объясняет (см. работу [53]) необыч-

но большого отношения  $2\Delta/T_c$ , полученного из измерения теплоемкости в работе [10], и говорит о необходимости дополнительного экспериментального уточнения указанного отношения в данных системах.

**3.3. Система  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ .** В работе [11] система  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Ba123}$ ) была синтезирована как возможный сверхпроводник, аналогичный  $(\text{K,Cs})\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (по предварительным данным ее  $T_c \sim 11\text{ K}$ ). Однако в более поздней работе [12] сверхпроводимость в этой системе не наблюдалась вплоть до  $1.8\text{ K}$ . В обеих указанных работах при помощи нейтронной дифракции были открыты антиферромагнитные “спиновые лестницы” с температурой Нееля порядка  $250\text{ K}$ , однако вид магнитной структуры был установлен неоднозначно. Здесь нами описаны электронная и магнит-

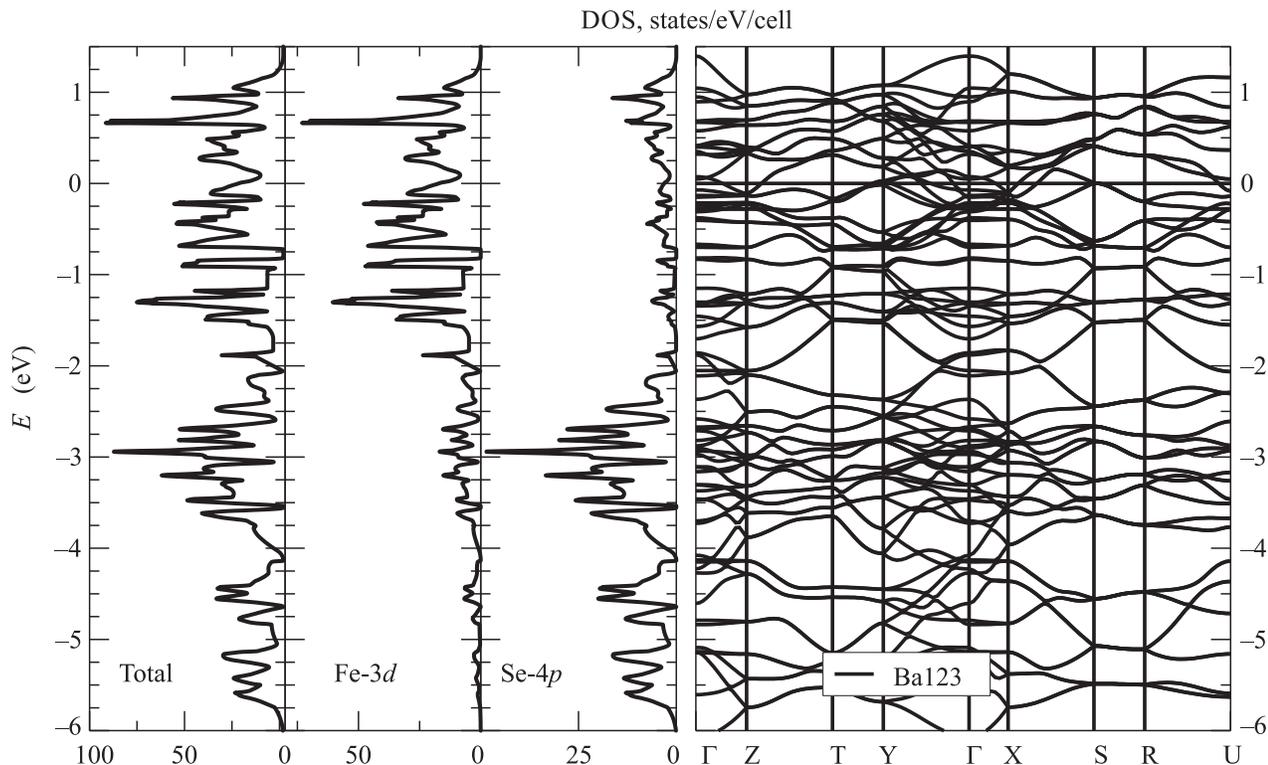


Рис. 11. Зонные дисперсии (справа) и плотности состояний (слева) для соединения Ba123, полученные в LDA-расчете. Уровень Ферми – нуль энергий

ная структуры Ba123, полученные при помощи LDA- и LSDA-расчетов в работе [20].

**Кристаллическая структура.** Начнем, как всегда, с обсуждения кристаллической структуры Ba123. Система Ba123 имеет орторомбическую группу симметрии  $Pnma$  [11]. Основной структурный элемент в данном соединении – так называемые “двуножные” лестницы, направленные вдоль оси  $b$ . Эти лестницы сформированы ионами железа, которые окружены тетраэдрами из ионов Se. Перпендикулярно оси  $b$  лестницы расположены в шахматном порядке (см. работу [20]). Очевидно, что такая кристаллическая структура сильно отличается от кристаллической структуры ВТСП-систем на основе железа (см. п. 2 и работы [5, 24, 27]), которые имеют примитивную или объемноцентрированную тетрагональную группу симметрии.

**Электронная структура.** На рис. 11 представлены зонные дисперсии (справа) и плотности состояний (слева) для системы Ba123. Аналогично системам Ba122 [24] и  $AFe_2Se_2$  [27] электронные состояния на уровне Ферми сформированы в основном Fe-3d-орбиталями. Орбиталям Se-4p принадлежат зоны, расположенные ниже  $-2$  эВ. Гибридизация Fe-3d и Se-4p состояний достаточно умеренная.

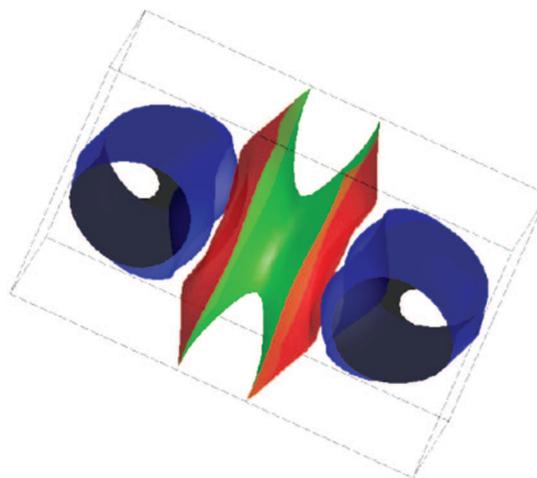


Рис. 12. Поверхность Ферми Ba123, полученная из LDA-расчетов

Электронные зоны системы Ba123 в непосредственной близости от уровня Ферми сильно отличаются от таковых в ферропниктидах и феррохалькогенидах [24, 27]. Вокруг  $\Gamma$ -точки имеются два электронных кармана, а по краям зоны Бриллюэна ( $Y$ -точка) расположены три дырочных кармана (см. рис. 12). Вблизи уровня Ферми находится несколь-

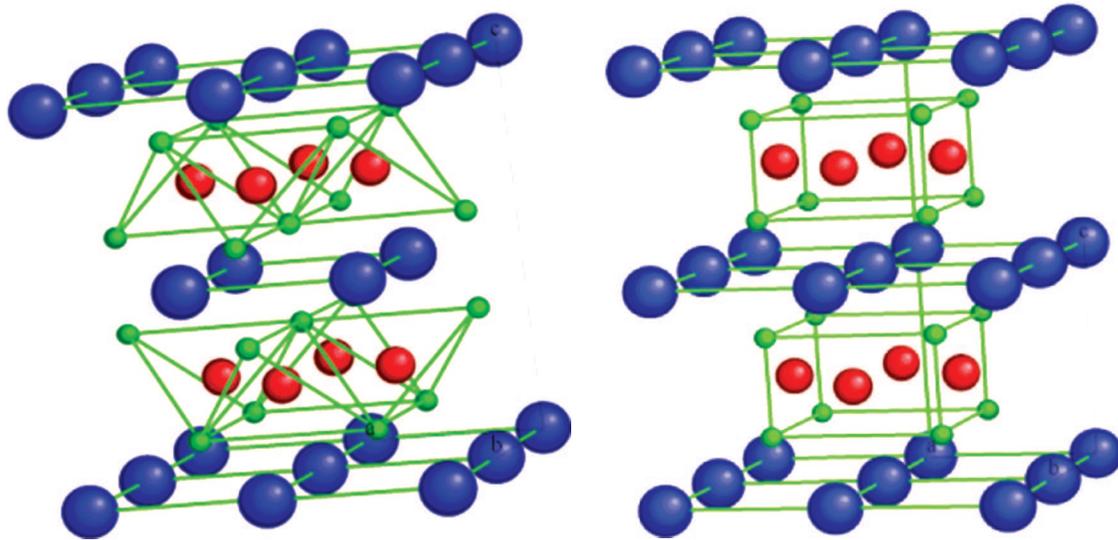


Рис. 13. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура  $(\text{Sr,Ca})\text{Pd}_2\text{As}_2$  (слева) и  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  (справа). Синие сферы – ионы Sr и Ba, зеленые – As, красные – Pd

ко сингулярностей Ван-Хова, что делает эту систему похожей на  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  (см. п. 2) [27] и дает возможность достаточно просто изменять топологию поверхности с легированием.

Полученная для  $\text{Ba123}$  в LDA-расчете поверхность Ферми представлена на рис. 12. Общий вид поверхности Ферми совершенно не похож на таковые в ферропниктидах и феррохалькогенидах [24, 27]. В  $\text{Ba123}$  она существенно трехмерна и не имеет явно выраженных цилиндров.

**Магнитная структура.** Эксперименты по нейтронному рассеянию [11, 12] позволили определить для  $\text{Ba123}$  температуру Нееля ( $T \ll T_N^{\text{exp}} \sim 250$  K), а также две возможные спиновые конфигурации, соответствующие неприводимым представлениям  $\tau_1$  и  $\tau_2$  пространственной группы симметрии  $Pnma$ , которые дают практически одинаковые дифракционные картины. В работе [20] вопрос о типе магнитной структуры был решен прямым вычислением температуры Нееля для различных спиновых конфигураций в приближении среднего поля для модели Гайзенберга. Параметры модели Гайзенберга были вычислены в LSDA-расчетах [54]. Наши расчеты показали, что конфигурация спиновой лестницы  $\tau_1$  (“пакеты”) имеет температуру Нееля  $T_N(\tau_1) = 217$  K, а для  $\tau_2$  (“зигзаги”)  $T_N(\tau_2) = 186$  K. Это делает конфигурацию  $\tau_2$  более энергетически выгодной в согласии с экспериментальной работой [12] и LSDA-расчетами полной энергии [55].

Итак, несмотря на сходную с ВТСП-системами на основе железа химическую формулу, система  $\text{Ba123}$

имеет существенно отличные от них кристаллическую и электронную структуры. С магнитной же точки зрения она является “спиновой лестницей”. Вопрос о сверхпроводимости в этой системе остается открытым.

**3.4. Система  $\text{APd}_2\text{As}_2$ .** Здесь мы рассмотрим электронную структуру [22] систем  $(\text{Sr,Ca})\text{Pd}_2\text{As}_2$  и  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$ , в которых была обнаружена сверхпроводимость с  $T_c = 0.92$  и  $1.27$  K соответственно [13]. Кроме того, будет проведено сравнение этих систем с изо-валентной системой  $(\text{Sr,Ba})\text{Ni}_2\text{As}_2$  [56–58].

**Кристаллическая структура.** Кристаллическая структура  $\text{SrPd}_2\text{As}_2$  и  $\text{CaPd}_2\text{As}_2$  имеет тетрагональную группу симметрии  $I/4mmm$  аналогично системе  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [47]. Вид данной структуры представлен на рис. 13 слева. Видно, что она аналогична системе  $\text{Ba122}$  [24].

Несмотря на то что система  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  по химической формуле схожа с пниктидом  $\text{Ba122}$ , она имеет совершенно другую кристаллическую структуру [13]. Пространственная группа симметрии системы  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  –  $P/4mmm$  (рис. 13 справа). Так же как и пниктиды и халькогениды,  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  обладают слоистой кристаллической структурой, но атомы Pd не имеют тетраэдрического окружения из атомов мышьяка.

**Электронная структура.** Полученные в LDA-расчете электронные дисперсии вдоль высокосимметричных направлений для  $\text{SrPd}_2\text{As}_2$  и  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  в сочетании с плотностями состояний представлены на рис. 14 вверху и внизу соответственно. Видно, что в

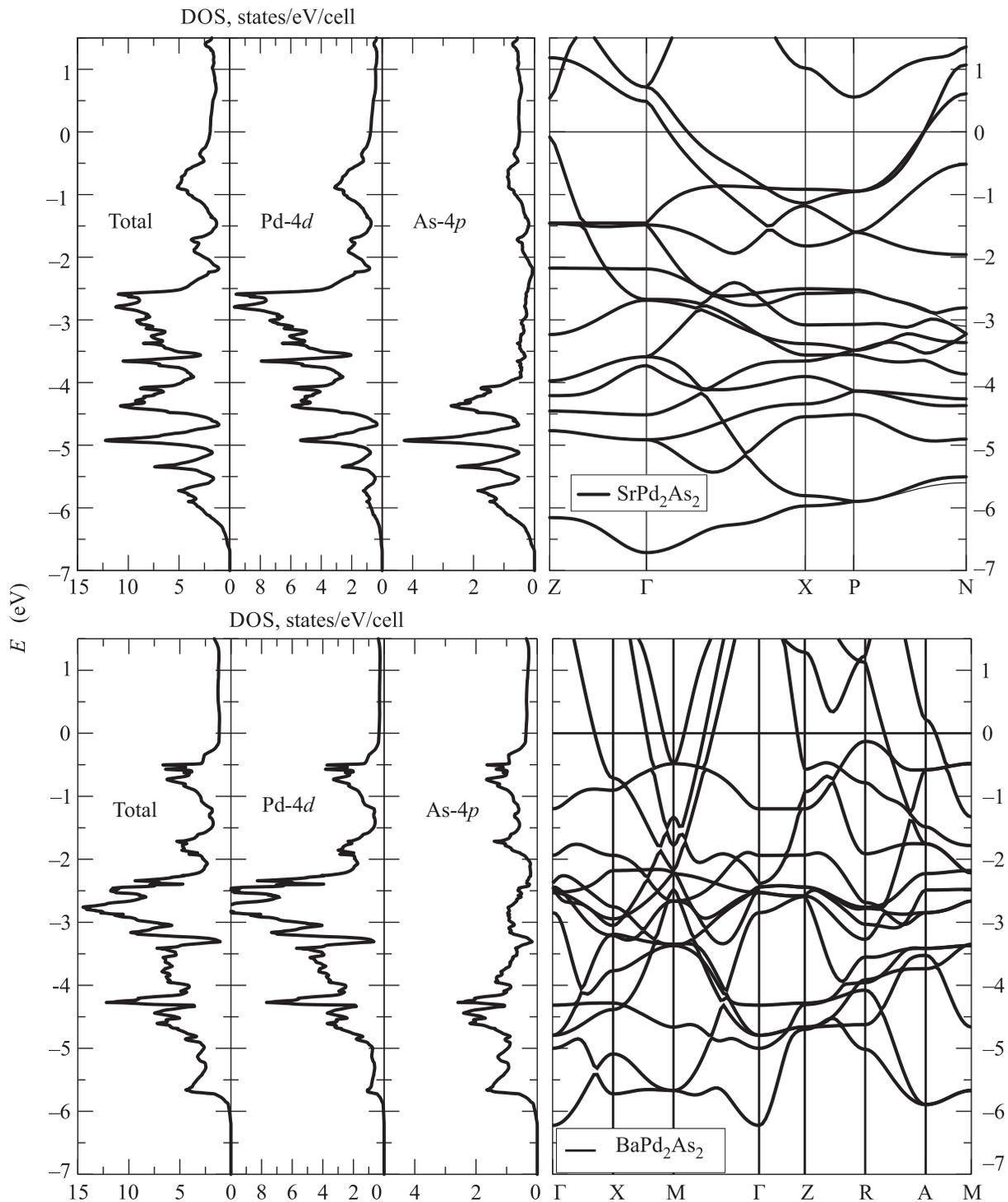


Рис. 14. Электронные дисперсии (слева) и плотности состояний (справа) для  $\text{SrPd}_2\text{As}_2$  (вверху) и  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  (внизу), вычисленные в LDA-расчетах. Уровень Ферми – нуль энергии

системе  $\text{SrPd}_2\text{As}_2$  основной спектральный вес сформирован Pd-4*d*- и As-4*p*-состояниями. Состояния Pd-4*d* расположены между  $-4$  и  $-0.5$  эВ (см. верхнюю часть рис. 14), а As-4*p*-состояния – между  $-6$  и  $-4$  эВ.

В сравнении с Ba122 Pd-4*d*-состояния с очевидностью являются более протяженными по энергии, чем Fe-3*d*. В  $\text{SrPd}_2\text{As}_2$  также имеется существенная гибридизация между Pd-4*d*- и As-4*p*-состояниями. Ве-

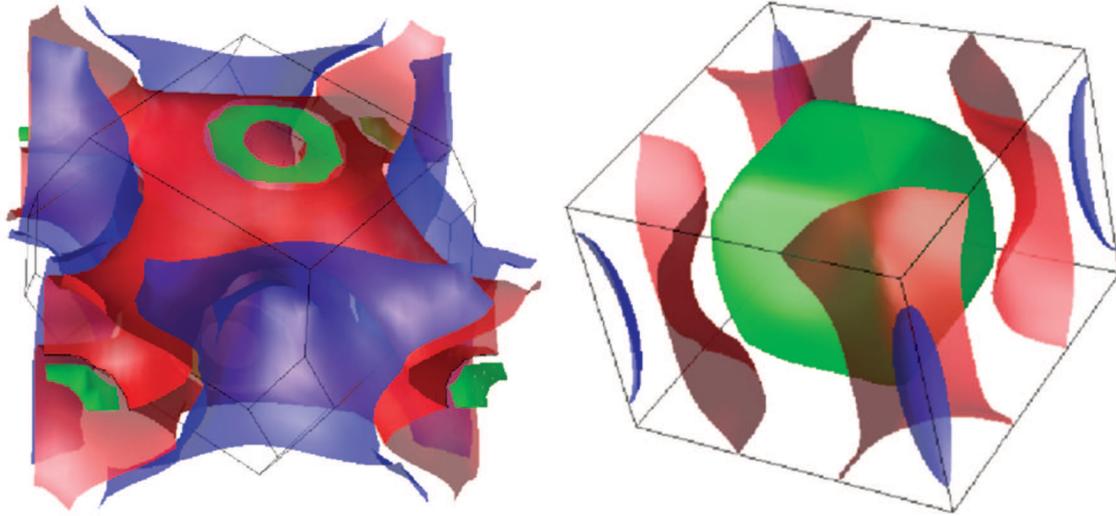


Рис. 15. LDA-поверхности Ферми для  $(\text{Sr,Ca})\text{Pd}_2\text{As}_2$  (слева) и  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  (справа)

личина плотности состояний для  $\text{SrNi}_2\text{As}_2$  на уровне  $N(E_F) = 1.93$  сост./эВ/эл.яч. в два раза ниже, чем в системе  $\text{Ba122}$ , т.к. большее, чем в  $\text{Fe}$ , число электронов в  $\text{Pd}$  приводит к смещению уровня Ферми в область меньших значений плотности состояний.

Снизу на рис. 14 представлены электронные дисперсии и плотности состояний, полученные в LDA-расчете для  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$ . Поскольку кристаллическая структура  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  полностью отлична от структуры  $\text{SrNi}_2\text{As}_2$ , неудивительно, что полученные зоны также имеют другую форму. Отметим, что как в системе со  $\text{Sr}$ , так и в системе с  $\text{Ba}$  уровень Ферми пересекает множество зон без каких-либо явно выраженных вкладов от разных валентных оболочек. Из LDA-расчета была найдена величина полной плотности состояний на уровне Ферми для  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  (2.29 сост./эВ/эл.яч.).

На рис. 15 показаны поверхности Ферми для  $\text{SrPd}_2\text{As}_2$  (слева) и  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  (справа), полученные в рамках наших зонных расчетов. В отличие от системы  $\text{Ba122}$  [24] поверхность Ферми для системы со  $\text{Sr}$  является существенно трехмерной и сложной и состоит из трех листов. Ферми-поверхность  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  по сравнению с  $\text{SrPd}_2\text{As}_2$  имеет достаточно простой вид, но также является существенно трехмерной с дырочным листом вокруг  $\Gamma$ -точки и электронными листами по углам зоны Бриллюэна.

**4. Заключение.** В предлагаемом небольшом обзоре мы рассмотрели электронные структуры целого ряда новых сверхпроводников, открытых в ходе экспериментальных поисков новых систем-кандидатов для высокотемпературной сверхпроводимости, по-

следовавших за наблюдением ВТСП в арсенидах железа [1–4]. Все эти системы оказались многозонными сверхпроводниками с достаточно сложной топологией поверхностей Ферми. Из общих теоретических соображений [30] ясно, что многозонность электронного спектра вблизи уровня Ферми должна способствовать повышению температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Однако экспериментальная картина оказывается достаточно противоречивой. В системе  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  сверхпроводимость действительно наблюдается при достаточно высоких температурах, несмотря на отсутствие свойства “нестинга” электронных и дырочных поверхностей Ферми, а также отсутствие хорошо определенных квазичастиц вблизи уровня Ферми (что связано с достаточно заметной ролью корреляций в этой системе). В то же время большинство других систем, рассмотренных выше, демонстрирует сверхпроводимость лишь при относительно низких температурах, несмотря на ярко выраженную многозонность электронного спектра.

В связи с этой противоречивой картиной возникает общий вопрос о существовании (или несуществовании) электронной структуры, “оптимальной” с точки зрения наблюдения ВТСП. В настоящее время мы не можем дать на него содержательного ответа, хотя из наших расчетов видно, что электронные спектры большинства рассмотренных новых систем с низкой  $T_c$  разительно отличаются от спектров ВТСП на основе пниктидов и халькогенидов железа. Попытки найти общий ответ на поставленный вопрос представляются интересным направлением для дальнейших исследований.

Данная работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ # 14-02-00065, а также в рамках программы фундаментальных исследований президиума УрО РАН “Квантовая макрофизика и нелинейная динамика” (проекты # 12-П-2-1002, 12-Т-2-1001).

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. M. V. Sadovskii, *Uspekhi Fiz. Nauk* **178**, 1243 (2008) [*Phys. Usp.* **51**, 1201 (2008)].
3. K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
4. P. J. Hirshfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124508 (2011).
5. M. V. Sadovskii, E. Z. Kuchinskii, and I. A. Nekrasov, *JMMM* **324**, 3481 (2012).
6. E. D. Bauer, F. Ronning, B. L. Scott, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **78**, 172504 (2008).
7. F. Ronning, N. Kurita, E. D. Bauer, B. L. Scott, T. Park, T. Klimczuk, R. Movshovich, and J. D. Thompson, *J. Phys. Cond. Matter* **20**, 342203 (2008).
8. K. Kudo, Y. Nishikubo, and M. Nohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 123710 (2010).
9. S. Elgazzar, A. M. Strydom, and S.-L. Drechsler, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 1795 (2012).
10. T. Takayama, K. Kuwano, D. Hirai, Y. Katsura, A. Yamamoto, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237001 (2012).
11. A. Krzton-Maziopa, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, D. Chernyshov, and V. Svitlyk, *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 402201 (2011).
12. J. M. Caron, J. R. Neilson, D. C. Miller, A. Lobet, and T. M. McQueen, *Phys. Rev. B* **84**, R180409 (2011).
13. V. K. Anand, H. Kim, M. A. Tanatar, R. Prozorov, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **87**, 224510 (2013).
14. K. Held, I. A. Nekrasov, N. Blümer, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, *Int. J. Mod. Phys. B* **15**, 2611 (2001); G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 865 (2006).
15. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **95**, 659 (2012) [*JETP Lett.* **95**, 581 (2012)].
16. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii, *ЖЭТФ* **143**, 713 (2013) [*JETP* **116**, 620 (2013)].
17. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **97**, 18 (2013) [*JETP Lett.* **97**, 15 (2013)].
18. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii, *ЖЭТФ* **144**, 1061 (2013) [*JETP* **117**, 926 (2013)].
19. I. A. Nekrasov and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **92**, 833 (2010) [*JETP Lett.* **92**, 751 (2010)].
20. M. V. Medvedev, I. A. Nekrasov, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **95**, 37 (2012) [*JETP Lett.* **95**, 33 (2012)].
21. I. A. Nekrasov and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **96**, 243 (2012) [*JETP Lett.* **96**, 227 (2012)].
22. I. A. Nekrasov and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **98**, 28 (2013) [*JETP Lett.* **98**, 24 (2013)].
23. I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **87**, 647 (2008) [*JETP Lett.* **87**, 560 (2008)].
24. I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **88**, 155 (2008) [*JETP Lett.* **88**, 144 (2008)].
25. I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **88**, 621 (2008) [*JETP Lett.* **88**, 543 (2008)].
26. I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **88**, 777 (2008) [*JETP Lett.* **88**, 679 (2008)].
27. I. A. Nekrasov and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **93**, 182 (2011) [*JETP Lett.* **93**, 166 (2011)].
28. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975); O. Gunnarsson, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **27**, 7144 (1983); O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
29. V. Barzykin and L. P. Gorkov, *Pis'ma v ZhETF* **88**, 142 (2008) [*JETP Lett.* **88**, 131 (2008)].
30. E. Z. Kuchinskii and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **89**, 176 (2009) [*JETP Lett.* **89**, 543 (2009)].
31. J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen, *Phys. Rev. B* **82**, 180520(R) (2010).
32. M. Fang, H. Wang, C. Dong, Z. Li, C. Feng, J. Chen, and H. Q. Yuan, *Phys. Rev. B* **84**, 224506 (2011).
33. W. Bao, Q. Huang, G. F. Chen, M. A. Green, D. M. Wang, J. B. He, X. Q. Wang, and Y. Qiu, *Chin. Phys. Lett.* **28**, 086104 (2011).
34. A. A. Kordyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 1119 (2012).
35. H.-H. Wen, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 112501 (2012).
36. W. Li, H. Ding, Z. Li, P. Deng, K. Chang, K. He, S. Ji, L. Wang, X. Ma, J.-P. Hu, X. Chen, and Q.-K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 057003 (2012).
37. M. Yi, D. H. Lu, R. Yu, S. C. Riggs, J.-H. Chu, B. Lv, Z. K. Liu, M. Lu, Y.-T. Cui, M. Hashimoto, S.-K. Mo, Z. Hussain, C. W. Chu, I. R. Fisher, Q. Si, and Z.-X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 067003 (2013).
38. I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *Phys. Lett. A* **375**, 1028 (2011).
39. Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 054013 (2010).
40. E. Z. Kuchinskii, I. A. Nekrasov, and M. V. Sadovskii, *Pis'ma v ZhETF* **91**, 567 (2010) [*JETP Lett.* **91**, 518 (2010)].

41. Э.З. Кучинский, И.А. Некрасов, Н.С. Павлов, *ЖЭТФ* **144**, 379 (2013) [*JETP* **117**, 327 (2013)].
42. K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226402 (2008).
43. L. Craco, M.S. Laad, S. Leoni, and H. Rosner, *Phys. Rev. B* **78**, 134511 (2008).
44. A. O. Shorikov, M. A. Korotin, S. V. Streltsov, D. M. Korotin, and V. I. Anisimov, *ЖЭТФ* **135**, 134 (2009) [*JETP* **108**, 121 (2008)]; arXiv: 0804.3283.
45. S. L. Skornyakov, A. V. Efremov, N. A. Skorikov, M. A. Korotin, Yu. A. Izyumov, V. I. Anisimov, A. V. Kozhevnikov, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* **80**, 092501 (2009).
46. A. Imre, A. Hellmann, G. Wenski, J. Graf, D. Johrendt, and A. Mewisa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633**, 2037 (2007).
47. M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
48. G. E. Volovik and L. P. Gor'kov, *ZETF* **88**, 1412 (1985) [*Sov. Phys. JETP* **61**, 843 (1985)]; *Physica C* **470**, S418 (2010).
49. M. Siegrist and K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
50. A. Subedi and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **78**, 132511 (2008).
51. Z. G. Chen, G. Xu, W. Z. Hu, X. D. Zhang, P. Zheng, G. F. Chen, J. L. Luo, Z. Fang, and N. L. Wang, *Phys. Rev. B* **80**, 094506 (2009).
52. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
53. P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
54. A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987); V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
55. B. Saparov, S. Calder, B. Sipoş, H. Cao, S. Chi, D. J. Singh, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, and A. S. Sefat, *Phys. Rev. B* **84**, 245132 (2011).
56. N. Kurita, F. Ronning, Y. Tokiwa, E. D. Bauer, A. Subedi, D. J. Singh, J. D. Thompson, and R. Movshovich, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 147004 (2009).
57. B. Zhou, M. Xu, Y. Zhang, G. Xu, Ch. He, L. X. Yang, F. Chen, B. P. Xie, X.-Y. Cui, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, X. Dai, and D. L. Feng, *Phys. Rev. B* **83**, 035110 (2011).
58. I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *Physica B* **405**, 3213 (2010).