Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

Кочев Владислав Дмитриевич

# Неоднородная зарождающаяся сверхпроводимость в органических металлах и селениде железа

Специальность 1.3.8 —
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Григорьев Павел Дмитриевич

Москва — 2025

## Оглавление

Стр.

**Введение** . . . . . 4

**Глава 1. Модель органических металлов: управляющие параметры фазового перехода в волну плотности** . . . . . 12

1.1 Квазиодномерный закон дисперсии . . . . . 12

1.2 Давление как управляющий параметр в $(TMTSF)_2PF_6$ . . . . . 12

1.3 Анионное упорядочение в $(TMTSF)_2ClO_4$ и магнитное поле как управляющие параметры . . . . . 15

**Глава 2. Теория среднего поля и разложение Ландау для волн плотности** 17

2.1 Гамильтониан . . . . . 17

2.2 Среднеполевое расцепление и параметр порядка . . . . . 17

2.3 Диагонализация . . . . . 20

2.4 Разложение свободной энергии . . . . . 21

**Глава 3. Вычисление коэффициентов разложения Ландау для волны плотности, определение рода фазового перехода волна плотности - металл и получение фазовых диаграмм квазиодномерных металлов** . . . . . 23

3.1 Бесконечные пределы интегрирования по $k_x$ . . . . . 23

3.2 Конечные пределы интегрирования по $k_x$ . . . . . 25

3.3 Влияние четвёртой гармоники в поперечной дисперсии . . . . . 26

3.4 Влияние нелинейности спектра . . . . . 27

3.5 Получение фазовых диаграмм органических металлов . . . . . 27

3.6 Обсуждение результатов главы . . . . . 30

**Глава 4. Оценка размеров сверхпроводящих включений на фоне волны плотности в органических металлах** . . . . . 35

4.1 Вычисление длин когерентности волны плотности через градиентный член разложения Ландау . . . . . 35

Стр.

4.2 Связь между длиной когерентности и размером зародышей фазы при фазовом переходе первого рода . . . . . 38
4.3 Оценка размера сверхпроводящих островов по транспортным измерениям и численному расчету порога перколяции тока . . . . . 39
4.4 Обсуждение результатов главы . . . . . 42

**Глава 5. Неоднородное возникновение сверхпроводимости в селениде железа** . . . . . 45
5.1 Анизотропное падение сопротивления при фазовом переходе в сверхпроводимость и приближение Максвелла-Гарнетта . . . . . 45
5.2 Обобщение приближения Максвелла-Гарнетта на вытянутые сверхпроводящие острова . . . . . 47
5.3 Эксперименты по измерению проводимости образцов селенида железа . . . . . 50
5.4 Предварительные перколяционные расчеты . . . . . 53
5.5 Теоретический анализ и обсуждение результатов главы . . . . . 55

**Заключение** . . . . . 60

**Список сокращений и условных обозначений** . . . . . 62

**Список литературы** . . . . . 63

**Приложение А. Вывод спектра $(TMTSF)_2ClO_4$, зависящего от анионного порядка** . . . . . 72

**Приложение Б. Регуляризация расходимости коэффициента $A_\infty$** . . . . . 74

**Приложение В. Соотношение между длиной когерентности и градиентным членом разложения Ландау** . . . . . 75

**Приложение Г. Методика измерения сопротивления микромостов селенида железа** . . . . . 77

## Введение

Свойства металлов, основное состояние которых представляет собой волну зарядовой плотности (ВЗП/CDW) или волну спиновой плотности (ВСП/SDW), исследуются с 1950-х годов (см., например, [1; 2]). Часто ВЗП/ВСП (ВП/DW) конкурирует со сверхпроводимостью (СП/SC) [2—4], например, в большинстве высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), включая купраты [5—10] и железосодержащие соединения [11; 12]. Конкуренция между этими видами электронных неустойчивостей остаётся предметом активных исследований во многих других материалах, таких как дихалькогениды переходных металлов [13; 14], органические металлы (ОМ) [15—27] и даже материалы с нетривиальной топологией зонной структуры [28].

Обычно температура перехода в СП состояние $T_{\mathrm{cSC}}$ достигает максимума в области сосуществования вблизи значения параметра, соответствующего квантовой критической точке исчезновения ВП [3; 4; 19; 20]. Это связано с усилением куперовского спаривания за счёт критических флуктуаций ВП, аналогично высокотемпературным купратным сверхпроводникам [29]. Такое усиление характерно и для других типов квантовых критических точек, например, для антиферромагнитных точек в купратах [30; 31] или тяжёлофермионных сверхпроводниках [32], ферромагнитных точек [33], для нематических фазовых переходов в железосодержащих сверхпроводниках [34; 35] и т.д. Усиление электрон-электронных (*e*-*e*) взаимодействий в куперовском канале можно увидеть в приближении случайных фаз, притом сильная зависимость *e*-*e* связи от импульса может приводить к нетрадиционной СП [36]. Спин-зависимое взаимодействие с ВСП может дополнительно влиять на СП в случае их микроскопического сосуществования и способствовать триплетному СП спариванию [37; 38]. В целом, наличие любого антиферромагнетизма изменяет спиновую структуру собственных состояний и электронный $g$-фактор, что изучалось теоретически и экспериментально в купратах и ОМ [39]. Верхнее критическое поле $H_{\mathrm{c2}}$ в области сосуществования часто в несколько раз превышает таковое в чистой СП фазе [17; 27], что потенциально может быть полезно для приложений.

Сосуществование ВП и СП происходит специфичным образом: ВП обычно подавляется некоторым внешним (управляющим) параметром, который ухудшает нестинговые свойства поверхности Ферми, что и позволяет реализоваться

СП. Управляющими параметрами обычно выступают химический состав (степень легирования) и давление, так происходит в купратных [5—10] или железосодержащих ВТСП [11; 12], ОМ [15—23; 27; 40—43], дихалькогенидах переходных металлов [2—4] и других соединениях. ВП также может подавляться [14] или усиливаться [25; 26] беспорядком. Последнее наблюдается, например, в ОМ $(TMTSF)_2ClO_4$ [15; 16; 24—26], где беспорядок контролируется скоростью охлаждения во время анионного упорядочения, которое расщепляет электронный спектр, что ухудшает нестинг поверхности Ферми в этом ОМ.

ОМ представляют особый интерес для изучения взаимодействия ВП и СП, поскольку многие их особенности, прежде всего фазовая диаграмма и слоистая кристаллическая структура, схожи с таковыми у купратных и железосодержащих ВТСП, но при этом они проще и удобнее для исследований. Изменяя химический состав, можно управлять электронной дисперсией в ОМ в широких пределах. Возможность выращивать относительно крупные и чистые монокристаллы ОМ позволяет изучать их электронную структуру с помощью методов, использующих сильные магнитные поля [44]. Наконец, ОМ проще для теоретического анализа из-за слабости электронных корреляций [15; 16]. Таким образом, ОМ служат удобной моделью для разделения факторов, влияющих на ВП и СП, что сложно реализовать в купратах и других сильно коррелированных материалах. СП и ВП сосуществуют в таких слабокоррелированных ОМ, как $(TMTSF)_2PF_6$ [18—21], $(TMTSF)_2ClO_4$ [25; 26] или $\alpha$-$(BEDT\text{-}TTF)_2KHg(SCN)_4$ [27].

Микроскопическая структура сосуществования СП и ВП важна для понимания влияния ВП на свойства СП и $T_{cSC}$. Сосуществование ВП и СП в принципе может реализовываться как в импульсном, так и в координатном пространстве. Первый сценарий предполагает пространственно однородную структуру, где поверхность Ферми частично экранирована ВП, а неэкранированные участки ответственны за СП [2; 38]. Это характерно для многих других ВЗП-материалов [2—4]. Второй сценарий предполагает пространственное разделение СП- и ВП-фаз на микроскопическом или макроскопическом масштабе, зависящем от соотношения размера СП доменов $d$ и длины когерентности СП $\xi_{SC}$. Наблюдаемый гистерезис температурной зависимости сопротивления в $(TMTSF)_2PF_6$ [18] является аргументом в пользу идеи пространственного разделения СП/ВП. Уширение СП перехода с увеличением беспорядка, контролируемого скоростью охлаждения в $(TMTSF)_2ClO_4$ [26], также указывает на пространственную сегрегацию ВСП/СП, аналогичную гранулярным сверхпроводникам. Микроскопические СП

домены размера $d$, сравнимого либо меньшего, чем длина когерентности СП $\xi_{SC}$, могут возникать в солитонной структуре ВП, где СП зарождается внутри солитонных стенок [37; 45—48]. Однако угловые осцилляции магнитосопротивления (AMRO) в области сосуществования СП/ВП, наблюдаемые в $(TMTSF)_2PF_6$ [20] и $(TMTSF)_2ClO_4$ [24], согласуются только с макроскопическим пространственным разделением фаз с размером СП доменов $d > 1$ мкм. Верхнее критическое поле $H_{c2}$ в этом сценарии может возрастать в несколько раз по сравнению с $H_{c2}$ без сосуществования с ВП [38; 47] только в том случае, если размер СП доменов меньше или порядка глубины проникновения магнитного поля $\lambda$ в СП. Вообще говоря, СП неоднородности размером $\sim 1$ мкм и более могут быть выявлены с помощью сканирующей SQUID-микроскопии (SQUID — сверхпроводяший квантовый интерферометр/магнитометр). Например, в плёнках $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ толщиной 500 нм с $T_{cSC} = 18$ К диамагнитные домены размером $\sim 5 - 200$ мкм наблюдались вплоть до температуры 80 К $\gg T_{cSC}$ и были интерпретированы как изолированные СП островки — прекурсоры СП фазового перехода [49]. При понижении температуры эти островки увеличиваются и, наконец, занимают большую часть образца при $T \approx T_{cSC}$ [49]. Аналогичные диамагнитные домены размером $\sim 100$ мкм также наблюдались в плёнках $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ выше $T_{cSC}$ [50].

Анизотропное зарождение СП в $(TMTSF)_2PF_6$ [19; 20] является интересным феноменом, долгое время не имевшим объяснения ни в одном из вышеперечисленных сценариев: с увеличением давления при $P = P_{c2} \approx 6.7$ кбар СП переход (экспериментальное наблюдение нулевого сопротивления) сначала наблюдается только вдоль наименее проводящего межслоевого направления $z$, затем при $P = P_{c1} \approx 7.8$ кбар — вдоль $z$- и $y$-направлений, и лишь при $P = P_{c0} \approx 8.6$ кбар — по всем направлениям, включая наиболее проводящее $x$-направление. Это противоречит слабой внутренней межслоевой джозефсоновской связи, типичной для ВТСП [51] — в соответствии с представлениями об этой связи СП между слоями должна быть менее выражена, чем внутри слоев. Другие ОМ демонстрируют аналогичное анизотропное зарождение СП в области сосуществования с ВП [25]. Наблюдаемая ”анизотропия температуры перехода” $T_{cSC}$ [19; 20; 25] противоречит общему правилу изотропности порога перколяции в макроскопических гетерогенных средах [52], если только СП включения не являются тонкими нитями [19], соединяющими противоположные края образца. Однако такой нитевидный сценарий не имеет микроскопического обоснования ни для $(TMTSF)_2PF_6$, ни для $(TMTSF)_2ClO_4$. Этот парадокс был разрешён недавно [53; 54] путём изучения

перколяции в образцах конечного размера вытянутой формы, соответствующих экспериментам с $(TMTSF)_2PF_6$ [19; 20] и $(TMTSF)_2ClO_4$ [25; 26] в рамках модели пространственного разделения СП/ВП. Микроскопическая причина такой фазовой сегрегации в ОМ исследуется в этой диссертации.

Феномен анизотропного зарождения наблюдается не только в ОМ, но, например, в микромостиках из селенида железа (FeSe) [55—57], где нет ВП. Когда СП переход происходит неоднородно, СП изначально возникает в форме изолированных доменов, которые затем приобретают фазовую когерентность, приводящую к нулевому сопротивлению. Происхождение такой неоднородности СП в большинстве случаев остаётся предметом дискуссий. Возможными причинами могут являются нестехиометрия химического состава, неравномерный рост кристаллов и взаимодействие различных типов электронного упорядочения, приводящее к фазовому разделению. В железосодержащих ВТСП пространственная неоднородность энергетической щели СП обычно наблюдается на меньшем, чем в ОМ, масштабе $\sim 10$ нм с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [58—60]. Эта неоднородность, вероятно, обусловлена нестехиометрией и локальными вариациями химического состава. Однако во многих железосодержащих СП, включая FeSe [61; 62] и железные пниктиды $AFe_2As_2$ ($A$ =Ca, Sr, Ba) семейства 122 [63; 64], также существуют более крупные вытянутые домены [61; 63; 64] шириной $\gtrsim 30$ нм и длиной $\sim 1$ мкм. Они связаны с т.н. ”нематическим” фазовым переходом из тетрагональной в орторомбическую кристаллическую симметрию, управляемым электронным упорядочением [65—67]. В железных пниктидах $AFe_2As_2$ этот переход сопровождается антиферромагнитным упорядочением и происходит при $T_{SM} = 173$ К для $A$=Ca, $T_{SM} = 205$ К для $A$=Sr и $T_{SM} = 137$ К для $A$=Ba [63]. В FeSe нематический переход происходит при $T_n \approx 90$ К и не связан с каким-либо наблюдаемым магнитным упорядочением [65; 66]. Хотя его природа до сих пор неизвестна, измерения эласторезистивности указывают, что этот переход является электронной неустойчивостью [67].

Механизм пространственной неоднородности, вызванной нематическим упорядочением, его микроскопическая структура и влияние на свойства СП в настоящее время интенсивно изучаются. Двойниковые границы (ДГ) толщиной около 2 нм разделяют нематические домены ортогональной ориентации как в железных пниктидах семества 122 [68], так и в FeSe [61]. В FeSe СП подавляется на ДГ [61], а магнитные вихри закрепляются на ДГ, что видно на СТМ

[61]. Деформационно-индуцированное раздвойникование увеличивает температуру СП перехода $T_c$ почти на 1 К [67]. Полосы ортогонального электронного упорядочения в FeSe также обнаружены методом нано-ARPES (фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением и микронным размером пятна) [62], однако его энергетическое разрешение было недостаточным для изучения СП свойств. Точечная спектроскопия выявила значительное локальное увеличение $T_c$ в FeSe [69], что может указывать на зарождение СП в форме дискретных доменов. Однако типичный размер и форма этих доменов не были определены в работе [69] из-за слишком большой площади точечного контакта. Вольт-амперные характеристики, представленные на рис. 1 работы [69], демонстрируют локальное увеличение $T_c$ до 12-14 К по сравнению с объёмным значением $T_c \approx 8$ К, а также сильные СП флуктуации вплоть до 22 К.

Упомянутые экспериментальные методы (СТМ, СТС, ARPES, сканирующая SQUID-микроскопия) позволяют напрямую визуализировать СП неоднородность, но имеют общий недостаток — они исследуют только поверхность образца. Но СП свойства и доменная структура могут существенно различаться на поверхности и в объёме. Более того, эти методы не дают информации о размере доменов вдоль наименее проводящего межслоевого направления $z$, а она важна для понимания электронной структуры и СП свойств. Методы, основанные на комбинации транспортных измерений и диамагнитного отклика в объёмных и конечных образцах, были предложены недавно [53—56; 70; 71]. В FeSe сценарий неоднородного зарождения СП в форме изолированных островков подтверждается анизотропной избыточной проводимостью выше $T_{cSC}$, измеренной в работах [55; 56]. Эта анизотропия в сочетании с данными по диамагнитному отклику позволяет оценить объёмную долю СП и усреднённое отношение осей СП доменов. Однако для анализа данных по диамагнитному отклику необходимо знать приблизительный размер $d$ СП доменов, по крайней мере если он меньше глубины проникновения магнитного поля $\lambda$ в сверхпроводник.

**Целью** данной диссертационной работы является исследование неоднородной зарождающейся сверхпроводимости в органических металлах и в селениде железа.

Учитывая вышеупомянутые пробелы в области, для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Объяснить микроскопическую причину наблюдаемой пространственной сегрегации фаз волны плотности и сверхпроводимости в огранических металлах.
2. Оценить геометрические размеры сверхпроводящих включений на фоне волны плотности в органических металлах.
3. Оценить геометрические размеры и форму сверхпроводящих включений в селениде железа.

**Научная новизна:** все результаты, представленные в данной работе, получены впервые. Главным новым фундаментальным результатом является теоретическое обоснование наличия пространственной сегрегации между волной спиновой/зарядовой плотности и сверхпроводимостью при их сосуществовании в органических металлах — фазовый переход между ними при низкой температуре меняет свой род со второго на первый, что было показано теоретически.

**Практическая значимость**. Изучение сосуществования сверхпроводимости с волнами плотности может быть полезно для понимания механизма ВТСП, потому что зачастую критическая температура в этой области повышается, как и верхнее критическое поле $H_{c2}$. Полное понимание механизма этого повышения, возможно, указало бы путь к синтезу новых ВТСП материалов с более практичными критическими характеристиками. Кроме этого, был предложен практический метод получения информации о сверхпроводящих неоднородностях вглуби образца анизотропного сверхпроводника, которую нельзя получить с помощью экспериментальных поверхностных методов, таких, как СТМ. Этот метод, основанный на комбинации данных по диамагнитному отклику, падению сопротивления и перколяционных расчётов, потенциально применим к достаточно широкому классу материалов, не ограниченному лишь органическими металлами и железосодержащими сверхпроводниками.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Показано, что фазовый переход волна плотности — металл в квазиодномерных металлах при достаточно низких температурах является переходом первого рода. Это объясняет пространственное разделение волны плотности и сверхпроводника на масштабах $> 1$ мкм.

2. Показано, что оценка размера сверхпроводящих неоднородностей $d > 1$ мкм в $(TMTSF)_2PF_6$ согласуется с транспортными измерениями и другими экспериментальными наблюдениями.
3. Предложен новый метод определения средних отношений размеров сверхпроводящих неоднородностей из комбинации измерений диамагнитного отклика, измерений сопротивления выше температуры сверхпроводящего перехода, и численных расчётов вероятности сверхпроводящей перколяции в образце конечных размеров.
4. Уточнена оценка среднего отношения полуосей $a_z/a_x \approx 0.15$ и размера $d_x \approx 100-200$ нм сверхпроводящих неоднородностей в селениде железа. Эта оценка согласуется с имеющимися экспериментальными данными.
5. Получены аналитические формулы для проводимости в гетерогенных анизотропных структурах с удлинёнными сверхпроводящими включениями, расположенными перпендикулярно друг другу.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением современных теоретических и численных методов, успешной апробацией работы на международных конференциях, а также публикацией основных результатов в рецензируемых международных журналах. Показано, что фазовый переход металл — волна плотности в органических металлах при достаточной низкой температуре является переходом первого рода по сразу нескольким возможным причинам, влияющим на знаки коэффициентов в разложении Ландау-Гинзбурга. Оценка размеров сверхпроводящих неоднородностей в $(TMTSF)_2PF_6$ была выполнена двумя не зависящими друг от друга методами — через корреляционную длину волны плотности из разложения Ландау-Гинзбурга и через численные перколяционные расчёты, и оба этих метода дали схожие ограничения на размер неоднородностей, оставаясь в согласии с экспериментом. Оценка среднего отношения полуосей сверхпроводящих неоднородностей в селениде железа согласуется со всеми имеющимися экспериментальными данными как для объёмных образцов, так и для тонких микромостов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на:

1. III Международная Конференция ”Физика конденсированных состояний”, посвящённая 60-летию ИФТТ РАН, 29.05.2023 – 03.06.2023, г. Черноголовка, Россия [72].
2. VII International Conference on Quantum Technologies, 09.07.2023 – 12.07.2023, Moscow, Russia [73].

3. XXII Всероссийская конференция ”Проблемы физики твердого тела и высоких давлений”, 24.09.2023 – 03.10.2023, пос. Вишнёвка, Сочи, Россия [74; 75].
4. Международная конференция ”Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, 10.09.2023 – 15.09.2023, г. Махачкала, Дагестан, Россия [76].
5. XL Международная зимняя школа физиков-теоретиков ”Коуровка”, 02.02.2024 – 09.02.2024, пос. Новоабзаково, Россия [77].

**Личный вклад.** Все новые теоретические и численные результаты, приведённые в данной диссертационной работе, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Эксперимент по измерению сопротивления микромостов из селенида железа был поставлен и проведён соавторами работы [57] А.П. Орловым, А.В. Фроловым и А.А. Синченко.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 печатных изданиях, 3 из которых изданы в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus [57; 78; 79], 6 — в тезисах докладов [72—77].

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и 4 приложений. Полный объём диссертации составляет 78 страниц, включая 13 рисунков. Список литературы содержит 123 наименования.

# Глава 1. Модель органических металлов: управляющие параметры фазового перехода в волну плотности

## 1.1 Квазиодномерный закон дисперсии

В квазиодномерных ОМ [15; 16] амплитуды перескока между соседними узлами в различных направлениях сильно различаются, т.е. имеется анизотропия проводимости. Закон дисперсии свободных электронов вблизи уровня Ферми $E_\mathrm{F} = \hbar v_\mathrm{F} k_\mathrm{F}$ в отсутствии магнитного поля приблизительно даётся выражением

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = \hbar v_\mathrm{F}(|k_x| - k_\mathrm{F}) + t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp), \tag{1.1}$$

где $v_\mathrm{F}$ и $k_\mathrm{F}$ есть скорость Ферми и волновой вектор (импульс) Ферми в основном проводящем направлении $x$ (вдоль молекулярных цепочек).

Поперечная дисперсия $t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp) \ll E_\mathrm{F}$ гораздо слабее дисперсии вдоль цепочек, и является зависимой от внешних управляющих параметров (давление $P$, температура $T$ и т.д.).

## 1.2 Давление как управляющий параметр в $(TMTSF)_2PF_6$

В соединении $(TMTSF)_2PF_6$ (одна из т.н. солей Бехгаарда [80]) поперечная дисперсия $t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp)$ даётся в приближении сильной связи:

$$t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp) = -2t_b \cos(k_y b) - 2t'_b \cos(2k_y b) - 2t_c \cos(k_z c), \tag{1.2}$$

где $b$, $t_b$ и $c$, $t_c$ есть постоянные решётки и интегралы перескока в $y$- и $z$-направлениях соответственно [1]. Если бы не слагаемое, $\propto$ т.н. параметру антинестинга $t'_b \sim t_b^2/(v_\mathrm{F} k_\mathrm{F})$, это дисперсионное соотношение удовлетворяло бы условию идеального нестинга

$$\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}_0} = -\epsilon_{\boldsymbol{k}}, \tag{1.3}$$

[1] Хотя кристаллы солей Бехгаарда имеют триклинную симметрию, наши формулы соответствуют орторомбической сингонии. Это стандартное приближение не изменяет выводов, касающихся ВП, используется в книге [16].

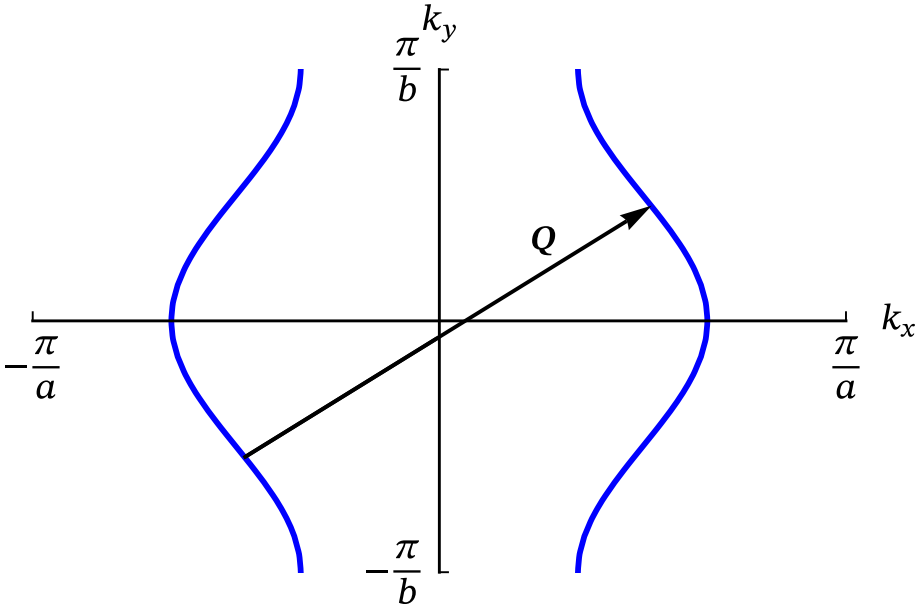



Рисунок 1.1 — Схематичный срез поверхности Ферми $(TMTSF)_2PF_6$ в плоскости $k_x$-$k_y$, полученный из квазиодномерной электронной дисперсии, дающейся выражением (1.1). Вектор нестинга $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{Q}_0$ показан чёрной стрелкой.

где $\boldsymbol{Q}_0 = (2k_F, \pi/b, \pi/c)$ есть вектор нестинга. Это условие приводит к неустойчивости Пайерлса и фазовому переходу в ВЗП или ВСП, конкурирующими с СП.

Поверхность Ферми квазиодномерного ОМ, соответствующая дисперсии (1.1), состоит из двух слегка изогнутых листов, разделённых расстоянием $\sim 2k_F$ (см. рис. 1.1). Эти листы одинаковы — дисперсия (1.1) является чётной функцией $k_x$, поэтому суммы по всем волновым векторам $\boldsymbol{k}$ в первой зоне Бриллюэна мы будем вычислять по правилу

$$\sum_{\boldsymbol{k}} = 2V \int_0^{\pi/a} \frac{\mathrm{d}k_x}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \frac{\mathrm{d}k_y}{2\pi} \int_{-\pi/c}^{\pi/c} \frac{\mathrm{d}k_z}{2\pi}, \tag{1.4}$$

учитывая только положительную ветвь $k_x$. В направлениях $k_y$ и $k_z$ дисперсия гораздо слабее, чем в направлении $k_x$, поэтому поверхность Ферми является открытой и проходит сквозь границу зоны Бриллюэна. В свою очередь, дисперсия в направлении $k_z$ много слабже дисперсии по $k_y$, поэтому вторую гармонику $\propto \cos(2k_z c)$ выписывать не нужно. Более того, так как члены $\propto \cos(k_y b)$ и $\propto \cos(k_z c)$ не нарушают условие идеального нестинга (1.3), они не существенны для описания обсуждаемой в данной диссертации физики, пока вектор нестинга не сдвинут в плоскости $y$-$z$. Мы не рассматриваем подобный сдвиг, и поэтому будем полностью игнорировать дисперсию по оси $z$. Таким образом, только параметр антинестинга $t_b'$ важен для построения фазовой диаграммы ВП для $(TMTSF)_2PF_6$.

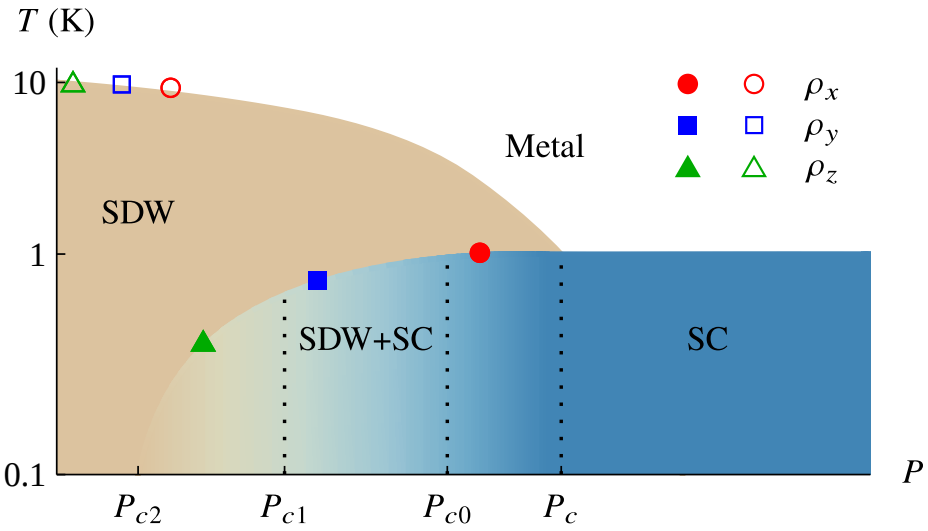



Рисунок 1.2 — Фазовая диаграмма $(TMTSF)_2PF_6$ в координатах давление $P$ - температура $T$, восстановленная из данных по сопротивлению в работе [19].

Для $(TMTSF)_2PF_6$ интеграл перескока $t_b \approx 30$ meV [81], а параметр антинестинга $t_b' \approx 4.5$ K [82] при атмосферном давлении. С увеличением давления $P$ параметры решётки уменьшаются, что усиливает туннелирование электронов между цепочками и увеличивает интегралы перескока. Увеличение $t_b'(P)$ с давлением ухудшает нестинг поверхности Ферми и снижает температуру перехода в состояние ВП $T_{cDW}(P)$ [15; 16]. Существует критическое давление $P_c$ и соответствующее критическое значение $t_b'^* = t_b'(P_c)$, при котором $T_{cDW}(P_c) = 0$, и возникает квантовая критическая точка. Электронные свойства в этой точке дополнительно усложняются СП, возникающей при $T < T_{cSC}$ и $P > P_c$. В ОМ СП появляется даже раньше при давлении $P > P_{c1}$, где $P_{c1} < P_c$, и существует конечная область $P_{c1} < P < P_c$ сосуществования СП и ВП [19; 20; 27].

Эта простая модель качественно описывает фазовую диаграмму, наблюдаемую в $(TMTSF)_2PF_6$ и α-$(BEDT\text{-}TTF)_2KHg(SCN)_4$, показанную на рис. 1.2. В $(TMTSF)_2PF_6$ измерения сопротивления в магнитном поле дают [82] $t_b'^* \approx 11.3 \pm 0.2$ К, тогда как при атмосферном давлении $t_b' \approx 4.5 \pm 0.3$ К и $T_{cDW} = 12$ К.

## 1.3 Анионное упорядочение в $(TMTSF)_2ClO_4$ и магнитное поле как управляющие параметры

Так как анионы $ClO_4$ не обладают симметрией инверсии и имеют электрический дипольный момент, в $(TMTSF)_2ClO_4$ (другая соль Бехгаарда) присутствует дополнительная степень свободы и управляющий параметр. Они упорядочиваются ниже температуры перехода $T_{AO} = 24\ \text{К} > T_{cDW}$ с волновым вектором $\boldsymbol{Q}_{AO} = (0, \pi/b, 0)$ [15; 16]. Это упорядочение анионов (AO) удваивает решётку вдоль оси $y$ и разделяет поверхность Ферми на четыре открытые ветви (см., например, рис. 1b в работе [24] или рис. 3b и 5b в работе [83]). Последнее ухудшает нестинг поверхности Ферми (1.3) и подавляет ВП [16; 83—86], что способствует возникновению сверхпроводимости [16; 24—26; 87].

Электронный спектр в $(TMTSF)_2ClO_4$ в фазе с упорядоченными анионами в новой свёрнутой зоне Бриллюэна также может быть приближённо описан уравнением (1.1) с двумя ветвями, разделёнными на $2\Delta_{AO}$ (см. Прил. А):

$$t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp) \simeq \pm\left[\Delta_{AO} - 2t'_b \cos(2k_y b)\right]. \tag{1.5}$$

Этот спектр приводит к уравнению (3.14), которое можно использовать для построения фазовой диаграммы ВСП в $(TMTSF)_2ClO_4$.

Упорядочение анионов может контролироваться скоростью охлаждения вблизи $T_{AO} = 24$ К. В быстро охлаждённых (закалённых) образцах анионы остаются неупорядоченными, и ВП не подавляется, а сверхпроводимость не возникает. В медленно охлаждённых (релаксированных) образцах $\Delta_{AO} \approx 14$ мэВ [83; 87], что разрушает ВСП и приводит к однородной сверхпроводимости. Таким образом, скорость охлаждения в $(TMTSF)_2ClO_4$ позволяет раскрыть богатую фазовую диаграмму даже при атмосферном давлении, где фаза ВП предпочтительна при сильном беспорядке (быстрое охлаждение), СП и ВП сосуществуют при промежуточных условиях, а однородная СП устанавливается при слабом беспорядке (медленное охлаждение). Фазовая диаграмма в $(TMTSF)_2ClO_4$ качественно аналогична диаграмме в $(TMTSF)_2PF_6$ с заменой давления на упорядочение анионов, как показано на рис. 1.3.

Внешнее магнитное поле $B$, заданное через энергию зеемановского расщепления $\Delta_Z = \mu_B g B$, сдвигает поверхность Ферми в противоположных направлениях для разных проекций спина, что подавляет ВЗП, но не ВСП. Магнитное поле

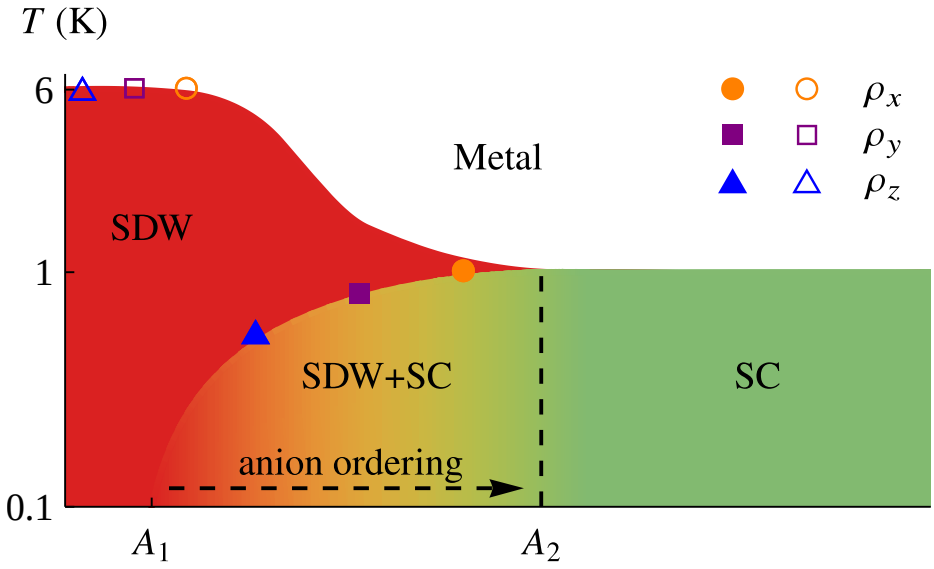



Рисунок 1.3 — Фазовая диаграмма $(TMTSF)_2ClO_4$ в координатах анионное упорядочение - температура $T$, восстановленная из данных по сопротивлению в работе [25].

также влияет на орбитальное движение электронов, что приводит к красивому эффекту индуцированной полем ВСП [15; 16], квантованию нестинга и сложной фазовой диаграмме. Однако, если магнитное поле направлено вдоль проводящих слоёв, его орбитальный эффект слаб, и новый спектр задаётся уравнением

$$t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp) \simeq -2t_b \cos(k_y b) - 2t_b' \cos(2k_y b) \pm \Delta_Z. \tag{1.6}$$

Это приводит к тому же спектру, что и для АО, если заменить $\Delta_{AO} \to \Delta_Z$. Фазовая диаграмма ВЗП в зеемановском магнитном поле также достаточно интересна и сложна [88].

# Глава 2. Теория среднего поля и разложение Ландау для волн плотности

## 2.1 Гамильтониан

Электронный гамильтониан состоит из $H_0$ и взаимодействия $H_{\text{int}}$:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{\text{int}}, \\ H_0 &= \sum_{k\sigma} \epsilon(\boldsymbol{k}) a^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma}, \\ H_{\text{int}} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'\boldsymbol{Q} \\ \sigma\sigma'}} V_{\boldsymbol{Q}\sigma\sigma'} a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}\sigma} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{Q}\sigma'} a_{\boldsymbol{k}'\sigma'} a_{\boldsymbol{k}\sigma}. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Константа связи $V_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{Q})$ включает все типы *e-e* взаимодействия: кулоновское отталкивание, фонон-опосредованное притяжение и т.д. Для обычного кулоновского или фонон-опосредованного *e-e* взаимодействия $V_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{Q})$ не зависит от индексов $\sigma$,$\sigma'$. В модели Хаббарда зависимость *e-e* взаимодействия от спиновых индексов появляется из-за того, что два электрона с одинаковой ориентацией спина не могут занимать одно и то же квантовое состояние на одном узле из-за принципа Паули, и поэтому не испытывают сильного внутриузлового *e-e* взаимодействия. Сильное кулоновское отталкивание ослабляется металлическим экранированием, поэтому параметр порядка ВП значительно меньше ширины зоны или энергии Ферми в большинстве металлов, включая органические сверхпроводники.

Мы рассматриваем взаимодействия при волновых векторах $\boldsymbol{Q} = \pm\boldsymbol{Q} = \pm(\boldsymbol{Q}_0 + \boldsymbol{q})$, близких к вектору нестинга $\boldsymbol{Q}_0 = (2k_{\text{F}}, \pi/b, \pi/c)$, где $|\boldsymbol{q}| \ll k_{\text{F}}$. Если отклонения от $\pm\boldsymbol{Q}_0$ малы, мы можем разложить константу связи, как $V_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{Q}) \approx V_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{Q}_0) = U$, поэтому

$$H_{\text{int}} = U \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'\boldsymbol{Q}} a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}\uparrow} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{Q}\downarrow} a_{\boldsymbol{k}'\downarrow} a_{\boldsymbol{k}\uparrow}. \tag{2.2}$$

## 2.2 Среднеполевое расцепление и параметр порядка

Известно, что теория среднего поля описывает строго одномерные системы некорректно, и вместо неё приходится использовать непертурбативные методы.

Однако в большинстве материалов с ВП ненулевое туннелирование между проводящими одномерными цепочками и трёхмерный характер *e-e* взаимодействия и упругости решётки уменьшают отклонения от среднеполевого решения, а также делают большинство методов и точно решаемых моделей, разработанных для строго одномерного случая, неприменимыми. С другой стороны, межцепочечная электронная дисперсия сильно подавляет флуктуации и подтверждает справедливость описания в приближении среднего поля [89; 90]. Поперечная дисперсия $t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp)$ в уравнениях (1.1) и (1.2) значительно больше энергетического масштаба температуры перехода ВП ($T_{c0} \approx 12.1$ К для $(TMTSF)_2PF_6$). Только антинестинговый член $\sim t_b'$ в $t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp)$ имеет порядок величины $T_{c0}$. Таким образом, критерий применимости теории среднего поля [89; 90] $t_\perp \gg T_{c0}$ надёжно выполнен в большинстве квазиодномерных ОМ.

В приближении среднего поля мы разлагаем четырёхоператорный член

$$a^\dagger_{k+Q\uparrow}a^\dagger_{k'-Q\downarrow}a_{k'\downarrow}a_{k\uparrow} \approx \left\langle a^\dagger_{k'-Q\downarrow}a_{k'\downarrow}\right\rangle a^\dagger_{k+Q\uparrow}a_{k\uparrow} + \left\langle a^\dagger_{k+Q\uparrow}a_{k\uparrow}\right\rangle a^\dagger_{k'-Q\downarrow}a_{k'\downarrow} - \left\langle a^\dagger_{k'-Q\downarrow}a_{k'\downarrow}\right\rangle \left\langle a^\dagger_{k+Q\uparrow}a_{k\uparrow}\right\rangle, \quad (2.3)$$

поэтому

$$H_{\text{int}} = U\sum_{kk'}\Big[\left\langle a^\dagger_{k'-Q\downarrow}a_{k'\downarrow}\right\rangle a^\dagger_{k+Q\uparrow}a_{k\uparrow} + \left\langle a^\dagger_{k+Q\uparrow}a_{k\uparrow}\right\rangle a^\dagger_{k'-Q\downarrow}a_{k'\downarrow} + \left\langle a^\dagger_{k'+Q\downarrow}a_{k'\downarrow}\right\rangle a^\dagger_{k-Q\uparrow}a_{k\uparrow} + \left\langle a^\dagger_{k-Q\uparrow}a_{k\uparrow}\right\rangle a^\dagger_{k'+Q\downarrow}a_{k'\downarrow} - \left\langle a^\dagger_{k'-Q\downarrow}a_{k'\downarrow}\right\rangle \left\langle a^\dagger_{k+Q\uparrow}a_{k\uparrow}\right\rangle - \left\langle a^\dagger_{k'+Q\downarrow}a_{k'\downarrow}\right\rangle \left\langle a^\dagger_{k-Q\uparrow}a_{k\uparrow}\right\rangle\Big]. \quad (2.4)$$

Мы вводим параметр порядка

$$\Delta_Q = -\frac{|U|}{2}\sum_{k\sigma}\langle a^\dagger_{k-Q\sigma}a_{k\sigma'}\rangle = \Delta, \quad \Delta_{-Q} = \Delta^*. \quad (2.5)$$

В этом выражении и в уравнении (2.10) ниже $\sigma' = \sigma$ и $U = -|U| < 0$ для ВЗП (т.е. операторы соответствуют электронам с одинаковой спиновой компонентой), и $\sigma' = -\sigma$ и $U = |U| > 0$ для ВСП (спиновые компоненты различны). Это соответствует выбору оси $z$ спинов параллельно вектору поляризации ВСП $\boldsymbol{l}$. В нашем случае это не ограничивает общность модели, так как нет других выделенных направлений спинов, как в случае наличия магнитного поля или спин-орбитального взаимодействия. Для общего направления вектора поляризации ВСП $\boldsymbol{l}$ следует использовать уравнение (10) из работы [38].

Между ВЗП и ВСП система выбирает состояние с наибольшей температурой перехода, что в нашей модели соответствует наибольшей константе связи $U$, дающей наибольший энергетический выигрыш. Ниже температуры перехода ВЗП и ВСП связаны только в магнитном поле или другом спин-зависимом внешнем возмущении [88]. Аналогично выбору между ВЗП и ВСП, после того как система выбирает оптимальный волновой вектор ВП $\boldsymbol{Q}$, взаимодействие $V(\boldsymbol{Q})$ при других волновых векторах $\boldsymbol{Q}$ не влияет на электронные состояния в приближении среднего поля [88].

Для ВЗП определение (2.5) непосредственно приводит к

$$\Delta = U\sum_{\boldsymbol{k}}\langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\downarrow}a_{\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle = U\sum_{\boldsymbol{k}}\langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\uparrow}a_{\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle \tag{2.6}$$

и

$$H_{\text{int}} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma}\left(\Delta^{*}a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\sigma}a_{\boldsymbol{k}\sigma} + \Delta a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\sigma}\right) + \frac{2|\Delta|^{2}}{|U|}, \tag{2.7}$$

что согласуется с книгой [91]. Для ВСП аналогичные соотношения к (2.6)-(2.7) имеют вид

$$\Delta = U\sum_{\boldsymbol{k}}\langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\downarrow}a_{\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle = -U\sum_{\boldsymbol{k}}\langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\uparrow}a_{\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle\,. \tag{2.8}$$

и

$$H_{\text{int}} = \sum_{\boldsymbol{k}}\left(\Delta^{*}a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\uparrow}a_{\boldsymbol{k}\uparrow} + \Delta a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\uparrow} - \Delta^{*}a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\downarrow}a_{\boldsymbol{k}\downarrow} - \Delta a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\downarrow}\right) + \frac{2|\Delta|^{2}}{U}, \tag{2.9}$$

как в книге [91]. Чтобы проверить, что уравнение (2.8) сводится к уравнению (2.5), можно сделать линейное преобразование $a_{\boldsymbol{k}\uparrow} = (c_{\boldsymbol{k}+} + c_{\boldsymbol{k}-})/\sqrt{2}$, $a_{\boldsymbol{k}\downarrow} = (c_{\boldsymbol{k}+} - c_{\boldsymbol{k}-})/\sqrt{2}$. Мы рассматриваем равенство $\langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}}\rangle = \langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\uparrow}\rangle = \langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\downarrow}\rangle$ для ВЗП и $\langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}}\rangle = \langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\downarrow}\rangle = \langle a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q}\uparrow}\rangle$ для ВСП.

Оба гамильтониана могут быть выражены единым образом, как

$$H_{\text{MF}} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma}\epsilon(\boldsymbol{k})a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}a_{\boldsymbol{k}\sigma} + \sum_{\boldsymbol{k}\sigma}\left(\Delta a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{Q},\sigma'} + \text{Н. с.}\right) + \frac{2|\Delta|^{2}}{|U|}, \tag{2.10}$$

где $\Delta$ определён в уравнении (2.5), а сумма по спинам определена в смысле, объяснённом сразу после ур. (2.5).

## 2.3 Диагонализация

Этот гамильтониан может быть диагонализирован с помощью преобразования Боголюбова. Для этого мы сдвигаем $\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q}$ под суммой и переписываем гамильтониан в матричной форме как

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{MF}} &= \sum_{\boldsymbol{k}}{}' \psi_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} h_{\boldsymbol{k}} \psi_{\boldsymbol{k}} + \frac{2|\Delta|^2}{|U|}, \\ h &= \begin{pmatrix} \epsilon(\boldsymbol{k}) & \Delta^* \\ \Delta & \epsilon(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}) \end{pmatrix}, \\ \psi_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} &= \begin{pmatrix} a_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} & a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}^{\dagger} \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{2.11}$$

где штрих обозначает коэффициент $1/2$, чтобы избежать двойного учёта (или суммирование по уменьшенной зоне Бриллюэна в случае соизмеримой ВП). Опуская спиновые индексы, упомянутый выше коэффициент сокращается, поэтому штрих далее не пишем. Мы также фиксируем калибровку $\Delta$, считая его вещественным, и убираем знак модуля с $|U|$. Спектр гамильтониана задаётся собственными значениями $E_{\pm}(\boldsymbol{k})$ матрицы $h$, которые равны

$$E_{\pm}(\boldsymbol{k}) = \epsilon_{+}(\boldsymbol{k}) \pm \sqrt{\epsilon_{-}^2(\boldsymbol{k}) + \Delta^2}, \tag{2.12}$$

где

$$\epsilon_{\pm}(\boldsymbol{k}) \equiv \frac{\epsilon(\boldsymbol{k}) \pm \epsilon(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})}{2}. \tag{2.13}$$

Операторы $\gamma_{\boldsymbol{k}}$, $\mu_{\boldsymbol{k}}$, в которых гамильтониан диагонален, определяются собственными векторами матрицы $h$. Они получаются с помощью унитарного преобразования

$$\begin{pmatrix} \gamma_{\boldsymbol{k}} \\ \mu_{\boldsymbol{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v \\ -v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\boldsymbol{k}} \\ a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} \end{pmatrix} \tag{2.14}$$

такого, что $u^2 + v^2 = 1$ и $\Delta(u^2 - v^2) + 2uv\epsilon_{-}(\boldsymbol{k}) = 0$. В итоге диагонализированный гамильтониан имеет вид

$$H_{\mathrm{MF}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \left[ E_{+}(\boldsymbol{k}) \gamma_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \gamma_{\boldsymbol{k}} + E_{-}(\boldsymbol{k}) \mu_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \mu_{\boldsymbol{k}} \right] - \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \left[ E_{+}(\boldsymbol{k}) - E_{-}(\boldsymbol{k}) \right] + \frac{2\Delta^2}{U}. \tag{2.15}$$

Теперь, учитывая, что гамильтониан диагонален в фермионных операторах $\gamma_{\boldsymbol{k}}$, $\mu_{\boldsymbol{k}}$ и существует только четыре состояния $|n_\gamma n_\mu\rangle = \{|00\rangle,|01\rangle,|10\rangle,|11\rangle\}$, большую каноническую статистическую сумму $Z = \operatorname{Tr}\exp\{-H_{\mathrm{MF}}/T\}$ можно легко вычислить:

$$Z = e^{-2\Delta^2/U}\prod_{\boldsymbol{k}} e^{(E_+ + E_-)/2T}\operatorname{Tr}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-E_+/T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-E_-/T} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-(E_+ + E_-)/T} \end{pmatrix}$$
$$= e^{-2\Delta^2/U}\prod_{\boldsymbol{k}} 4\operatorname{ch}\frac{E_+(\boldsymbol{k})}{2T}\operatorname{ch}\frac{E_-(\boldsymbol{k})}{2T}. \quad (2.16)$$

Итого, свободная энергия[1] $F = -T\ln Z$ равна

$$F = -T\sum_{\boldsymbol{k}}\ln\left(4\operatorname{ch}\frac{E_+(\boldsymbol{k})}{2T}\operatorname{ch}\frac{E_-(\boldsymbol{k})}{2T}\right) + \frac{2\Delta^2}{U}. \quad (2.17)$$

## 2.4 Разложение свободной энергии

Для анализа фазового перехода нам нужны коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга свободной энергии по степеням $\Delta$:

$$F \simeq \frac{A}{2}\Delta^2 + \frac{B}{4}\Delta^4 + \ldots \quad (2.18)$$

Дифференцируя это выражение, получаем

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta} \simeq A\Delta + B\Delta^3 + \ldots \quad (2.19)$$

Это означает, что коэффициенты разложения свободной энергии могут быть вычислены путём разложения в ряд Тейлора не самой свободной энергии, а функции

$$F' = \frac{\partial F}{\partial \Delta} = -\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{\Delta}{2\sqrt{\varepsilon_-^2(\boldsymbol{k}) + \Delta^2}}\left(\operatorname{th}\frac{E_+(\boldsymbol{k})}{2T} - \operatorname{th}\frac{E_-(\boldsymbol{k})}{2T}\right) + \frac{4\Delta}{U}. \quad (2.20)$$

Далее мы используем следующее соотношение для представления гиперболических тангенсов в виде суммы по нечётным частотам Мацубары $\omega = \pi T(2n+1)$:

$$\frac{1}{4\alpha}\left\{\operatorname{th}\frac{\alpha-\beta}{2T} + \operatorname{th}\frac{\alpha+\beta}{2T}\right\} = T\sum_{\omega}\frac{1}{(\omega + i\beta)^2 + \alpha^2}. \quad (2.21)$$

[1] Формально это большой термодинамический потенциал Ландау $\Omega$.

Подставляя $\alpha = \sqrt{\varepsilon_-^2(\boldsymbol{k}) + \Delta^2}$ и $\beta = \varepsilon_+(\boldsymbol{k})$, находим

$$T\sum_{\omega} \frac{1}{[\omega + i\varepsilon_+(\boldsymbol{k})]^2 + \varepsilon_-^2(\boldsymbol{k}) + \Delta^2} = \frac{\operatorname{th}\dfrac{E_+(\boldsymbol{k})}{2T} - \operatorname{th}\dfrac{E_-(\boldsymbol{k})}{2T}}{4\sqrt{\varepsilon_-^2(\boldsymbol{k}) + \Delta^2}}. \tag{2.22}$$

Наконец, подставляя это равенство в (2.20), мы получаем функцию, коэффициенты разложения которой мы будем изучать далее:

$$F' = -2T\sum_{\boldsymbol{k}\omega} \frac{\Delta}{[\omega + i\varepsilon_+(\boldsymbol{k})]^2 + \varepsilon_-^2(\boldsymbol{k}) + \Delta^2} + \frac{4\Delta}{U} \simeq A\Delta + B\Delta^3 + \ldots \tag{2.23}$$

Как следует из уравнений (2.18)-(2.19), коэффициент разложения свободной энергии $F$ при $\Delta^n$ получается делением на $n$ коэффициента разложения $F'$. Для первых двух коэффициентов получаем

$$A = -2T\sum_{\boldsymbol{k}\omega} \frac{1}{[\omega + i\varepsilon_+(\boldsymbol{k})]^2 + \varepsilon_-^2(\boldsymbol{k})} + \frac{4}{U} \tag{2.24}$$

и

$$B = 2T\sum_{\boldsymbol{k}\omega} \frac{1}{\{[\omega + i\varepsilon_+(\boldsymbol{k})]^2 + \varepsilon_-^2(\boldsymbol{k})\}^2}. \tag{2.25}$$

Если $B > 0$, фазовый переход ВП-металл является переходом второго рода, и для его описания достаточно первых двух коэффициентов $A$ и $B$. Если $B < 0$, фазовый переход может быть первого рода, и для его описания требуются следующие коэффициенты $C$ и даже $D$, если $C \leq 0$.

Суммы по $\boldsymbol{k}$ для макроскопического образца заменяются интегралами согласно правилу (1.4). Обычно для упрощения пределы интегрирования по $k_x$ берутся бесконечными: $k_x \to (k_x - k_\mathrm{F}) \in (-\infty, \infty)$, а получающаяся после этой операции логарифмическая расходимость коэффициента $A$ регуляризуется через введение температуры перехода $T_{\mathrm{c}0}$ (см. Прил. Б). Однако в этом случае для дисперсии (1.1) и (1.2) все коэффициенты $A$, $B$, $C$, $D$ обращаются в ноль в одной точке при $T = 0$ и $t_b' = t_b'^*$, что не позволяет определить тип фазового перехода. Поэтому далее мы рассматриваем как бесконечные, так и конечные пределы интегрирования, а также выходим за пределы линейного приближения, вводя нелинейный спектр $\propto \cos(k_x a)$ в направлении $k_x$. В это же время, как мы увидим далее, для дисперсии (1.1) и (1.5) смена знака $B$ получается даже в стандартном приближении бесконечных пределов интегрирования.

# Глава 3. Вычисление коэффициентов разложения Ландау для волны плотности, определение рода фазового перехода волна плотности - металл и получение фазовых диаграмм квазиодномерных металлов

В этой главе мы берём квазиодномерный электронный спектр (1.1), линеаризованный в направлении $k_x$, и явно вычисляем первые коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга для свободной энергии ВП, заданной уравнениями (2.23)-(2.25). Получение аналитических выражений этих коэффициентов даст нам возможность изучить особенности фазового перехода (ФП) ВП-металл в органических металлах, в том числе определить его род.

## 3.1 Бесконечные пределы интегрирования по $k_x$

Интегрирование уравнения (2.23) по $k_x$ в бесконечных пределах для линеаризованного электронного спектра (1.1) даёт известный результат для свободной энергии ВП:

$$F' = -\frac{2T}{\hbar v_\mathrm{F}} \sum_\omega \left\langle \frac{\Delta}{\sqrt{[\omega + i\epsilon_+(k_y)]^2 + \Delta^2}} \right\rangle_{k_y} + \frac{4\Delta}{U}, \tag{3.1}$$

где усреднение по $k_y$ обозначено угловыми скобками: $\langle f \rangle_{k_y} = b \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \mathrm{d}k_y/(2\pi) f$. Коэффициенты разложения свободной энергии получаются путём разложения правой части этого уравнения по $\Delta^2$:

$$F' \simeq -\frac{2T}{\hbar v_\mathrm{F}} \sum_\omega \left\langle \frac{\Delta \operatorname{sgn}\omega}{\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})} - \frac{\Delta^3 \operatorname{sgn}\omega}{2[\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})]^3} \right\rangle_{k_y} + \frac{4\Delta}{U}. \tag{3.2}$$

Коэффициент при линейном члене

$$A_\infty = -\frac{2T}{\hbar v_\mathrm{F}} \sum_\omega \left\langle \frac{\operatorname{sgn}\omega}{\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})} \right\rangle_{k_y} + \frac{4}{U} \tag{3.3}$$

расходится при суммировании по $\omega$. Расходимость регуляризуется введением критической температуры $T_{\mathrm{c}0}$, при которой происходит ФП в ВП при $t_b' = 0$, детали

этой процедуры приведены в прил. Б. В результате получаем

$$A_\infty = -2\nu_\mathrm{F}\left[\ln\frac{T_{c0}}{T} + \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \left\langle \mathrm{Re}\,\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{i\epsilon_+(\boldsymbol{k})}{2\pi T}\right)\right\rangle_{k_y}\right], \tag{3.4}$$

где $\psi(x) = \mathrm{d}\ln\Gamma(x)/\mathrm{d}x$ — дигамма-функция, а $\nu_\mathrm{F} = 1/(\pi\hbar v_\mathrm{F})$ есть плотность электронных состояний металлической фазы на уровне Ферми на одну спиновую компоненту на единицу длины.

Род ФП определяется коэффициентом перед членом $\sim \Delta^3$ в разложении. Этот коэффициент равен

$$B_\infty = \frac{T}{\hbar v_\mathrm{F}}\sum_\omega \left\langle \frac{\mathrm{sgn}\,\omega}{(\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k}))^3}\right\rangle_{k_y} = -\frac{1}{8\pi^3 T^2 \hbar v_\mathrm{F}}\left\langle \mathrm{Re}\,\psi''\left(\frac{1}{2} + \frac{i\epsilon_+(\boldsymbol{k})}{2\pi T}\right)\right\rangle_{k_y}. \tag{3.5}$$

Уравнение самосогласования для параметра порядка $\Delta$ получается из условия $F' = 0$ для минимума свободной энергии:

$$\Delta = \frac{\pi\nu_\mathrm{F} U}{2} T\sum_\omega \left\langle \frac{\Delta}{\sqrt{(\omega + i\epsilon_+)^2 + |\Delta|^2}}\right\rangle_{k_y}. \tag{3.6}$$

Это уравнение было получено ранее [88] в более общем виде, в присутствии магнитного поля и включающем в себя и спиновые, и зарядовые константы связи, с помощью метода функции Грина. Уравнение (3.6) аналогично уравнению самосогласования для сверхпроводимости в магнитном поле, где орбитальным эффектом магнитного поля пренебрегается, а зеемановское расщепление, разрушающее пары, заменяется на $\epsilon_+(\boldsymbol{k})$.

Аналитическое выражение для свободной энергии $F$ может быть получено интегрированием этого уравнения по $\Delta$, а недостающий коэффициент может быть получен путём сравнения уравнения (3.1) выше с уравнением (22) работы [88]. Сравнение уравнений (3.4) и (3.5) выше с уравнениями (31) и (32) работы [88] даёт соотношения $A_\infty = 2(K_\sigma^{(1)} - 1)/U$ и $B_\infty = 2K_\sigma^{(3)}/U$ между функциями $K_\sigma^{(1)}$ и $K_\sigma^{(3)}$ полученными в работе [88].

ФП меняет свой род с второго на первый, когда коэффициент $B$ становится отрицательным. Функция (3.5) обычно уменьшается с ростом параметра $\epsilon_+$, но это уменьшение зависит от деталей $\epsilon_+$, в частности, от соотношения $\Delta_\mathrm{AO}/t_b'$. Далее мы анализируем зависимость $B(\epsilon_+)$ на линии ФП ВП-металл и тип этого ФП в квазиодномерных ОМ.

## 3.2 Конечные пределы интегрирования по $k_x$

Рассмотрим теперь случай $\Delta_{\mathrm{AO}} = 0$ и конечные пределы интегрирования $k_x \in [-K,K]$. Тогда уравнение (3.1) принимает вид

$$F' - \frac{4\Delta}{U} = -\frac{2T}{\hbar v_{\mathrm{F}}} \sum_{\omega} \left\langle \frac{\Delta\, f(\Delta)}{\sqrt{[\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})]^2 + \Delta^2}} \right\rangle_{k_y} . \tag{3.7}$$

Дополнительный множитель $f(\Delta)$ равен

$$f(\Delta) = \frac{1}{\pi} \left[ \arctan \frac{\hbar v_{\mathrm{F}}(K - k_{\mathrm{F}}) - 2t_b \cos(2k_y b)}{\sqrt{[\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})]^2 + \Delta^2}} - \arctan \frac{-\hbar v_{\mathrm{F}} k_{\mathrm{F}} - 2t_b \cos(2k_y)}{\sqrt{[\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})]^2 + \Delta^2}} \right]. \tag{3.8}$$

Разложим правую часть (3.7) до третьего порядка по $\Delta$:

$$F' - \frac{4\Delta}{U} \simeq -\frac{2T}{\hbar v_{\mathrm{F}}} \sum_{\omega} \left\langle \frac{f(0)\operatorname{sgn}\omega}{\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})}\Delta + \frac{1}{2}\left[ \frac{f''(0)\operatorname{sgn}\omega}{\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})} - \frac{f(0)\operatorname{sgn}\omega}{[\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})]^3} \right] \Delta^3 \right\rangle_{k_y} . \tag{3.9}$$

Коэффициент при линейном члене равен

$$A_K = -\frac{2T}{\hbar v_{\mathrm{F}}} \sum_{\omega} \left\langle \frac{f(0)\operatorname{sgn}\omega}{\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})} \right\rangle_{k_y} + \frac{4}{U}. \tag{3.10}$$

Благодаря конечности пределов интегрирования он больше не расходится. Коэффициент при кубическом члене равен

$$B_K = \frac{T}{\hbar v_{\mathrm{F}}} \sum_{\omega} \left\langle \frac{f(0)\operatorname{sgn}\omega}{[\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})]^3} - \frac{f''(0)\operatorname{sgn}\omega}{\omega + i\epsilon_+(\boldsymbol{k})} \right\rangle_{k_y} . \tag{3.11}$$

Оценивая сумму и интеграл в уравнении (3.11) численно, мы подтверждаем, что $B_K$ при конечных $K$ и достаточно низких $T$ действительно может менять знак при $t_b' < t_b'^{*}$. Таким образом, конечные пределы интегрирования меняют род ФП ВП-металл с второго на первый. Соответствующий график представлен на рис. 3.1, где для простоты взяты следующие значения параметров: $\hbar v_{\mathrm{F}} = t_b = 1$, $k_{\mathrm{F}} = 1$, $K = 4$, $U = 4$. Сплошная синяя линия $B_K(t_b')$ даже при довольно высокой температуре $T \approx 0.35\, T_{\mathrm{c}0}$ при определённых значениях параметров пересекает ось абсцисс при $t_b'^{\circ} < t_b'^{*}$. Этот результат предсказывает конечный интервал температуры $0 < T_{\mathrm{c}} < T_{\mathrm{c}}^{\circ}$ и давления для ФП ВСП-металл первого рода в $(\mathrm{TMTSF})_2\mathrm{PF}_6$.

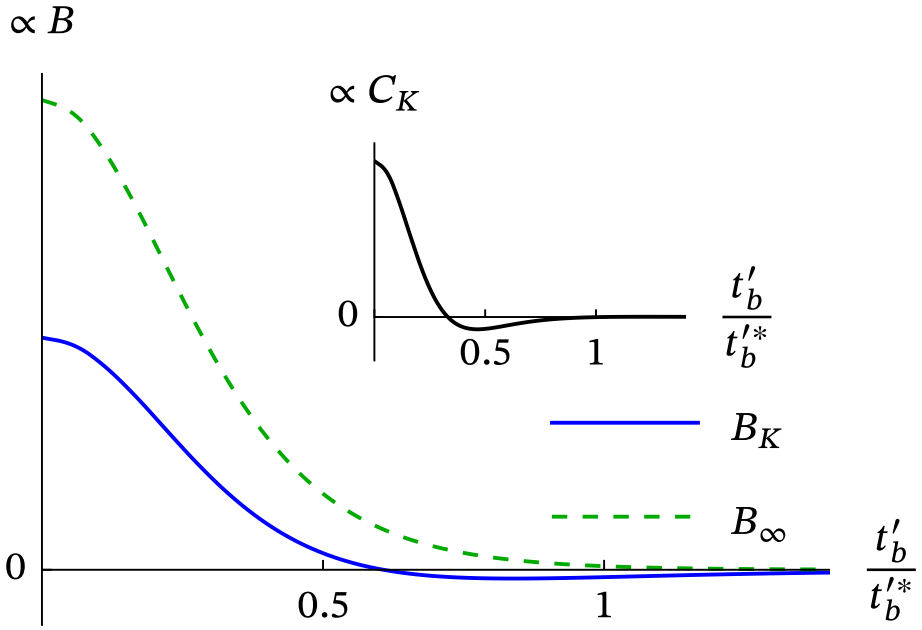



Рисунок 3.1 — Схематичные графики коэффициентов разложения $B_K$ (сплошная синяя линия) и $B_\infty$ (пунктирная зелёная линия) как функций $t'_b$ при $T \approx 0.35\ T_{c0}$, где $T_{c0}$ — критическая температура при $t'_b = 0$, см. прил. Б. Горизонтальная шкала в единицах $t'^*_b$ — значения $t'_b$ при котором фаза ВП разрушается, т.е. $A_K = 0$. Вставка показывает аналогичный график для следующего коэффициента разложения $C$ при $\Delta^6$.

### 3.3 Влияние четвёртой гармоники в поперечной дисперсии

Электронный спектр, заданный уравнением (1.2), является слишком упрощённым. Поскольку все нечётные гармоники дисперсии $k_y$ не нарушают вложение поверхности Ферми в нашей модели, простейшей модификацией электронной дисперсии в уравнении (1.2), влияющей на фазовую диаграмму, является добавление четвёртой гармоники. Когда пределы интегрирования по $k_x$ остаются бесконечными, но в спектр вводится четвёртая гармоника $\propto \cos(4k_y b)$, формальное выражение (3.5) для коэффициента $B$ сохраняется, но энергия $\epsilon_+(\boldsymbol{k})$ становится равной

$$\epsilon_+(\boldsymbol{k}) = -2t'_b \cos(2k_y b) - 2t''_b \cos(4k_y b). \tag{3.12}$$

Этот дополнительный член уменьшает коэффициент $B$ и приводит к зависимости $B(t'_b)$, аналогичной $B_K(t'_b)$ (представленной сплошной линией на рис. 3.1), т.е. когда пределы интегрирования конечны. Таким образом, использование более реалистичного электронного спектра путём добавления высших гармоник в урав-

нение (1.2) снимает упомянутое ранее вырождение $A = B = 0$ при $t_b' = t_b'^*$ и $T = 0$ даже для бесконечных пределов интегрирования $K = \infty$. Следовательно, четвёртая гармоника в квазиодномерной электронной дисперсии уменьшает коэффициент $B$ разложения Ландау для свободной энергии и способствует переходу ВП-металл первого рода.

### 3.4 Влияние нелинейности спектра

Теперь мы отказываемся от линейного приближения спектра в направлении $k_x$, т.е. заменяем спектр (1.1) на

$$\epsilon(\boldsymbol{k}) = -2t_a \cos(k_x a) + t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp). \tag{3.13}$$

В этом случае аналитическое интегрирование по $k_x$ в (2.23) невозможно. Снова выполняя численное интегрирование по $k_x, k_y$ в конечных пределах и суммирование по $\omega$, мы подтверждаем, что коэффициент $B$ при $\Delta^3$ меняет знак как функция $t_b'$ при $t_b' < t_b'^*$. Таким образом, мы заключаем, что ФП первого рода также возникает, вместо линейного приближения электронного спектра вдоль $k_x$ используется более реалистичная нелинейная дисперсия.

### 3.5 Получение фазовых диаграмм органических металлов

Из уравнений (1.5) и (2.13) мы получаем для $(TMTSF)_2ClO_4$:

$$\epsilon_+(\boldsymbol{k}) = -2t_b' \cos(2k_y b) + \Delta_{\text{AO}}. \tag{3.14}$$

Оба слагаемых в этой сумме нарушают нестинг (1.3), поэтому $\epsilon_+(\boldsymbol{k})$ можно назвать антинестинговым членом. Это выражение также описывает $(TMTSF)_2PF_6$ в пределе $\Delta_{\text{AO}} = 0$.

В случае расщеплённого электронного спектра, как в уравнениях (1.5) для анионного упорядочения или (1.6) для зеемановского расщепления, для каждой зоны $\eta' = \pm 1$ сумма по $\boldsymbol{k}$ в уравнениях (2.1)-(2.25) также содержит сумму по двум

зонам $\eta = \pm 1$: $\sum_{\boldsymbol{k}} \to \sum_{\boldsymbol{k},\eta}$. В этой сумме только один из двух членов, соответствующий $\eta' \neq \eta$, содержит антинестинговый член (3.14). Другой член с идеальным вложением, соответствующий $\eta' = \eta$, добавляет постоянный член (Б.1) к коэффициенту $A$. Он перенормирует температуру перехода $T_{c0}$, но не изменяет уравнение (3.4) и линии перехода, нормированные на $T_{c0}$ и показанные на рис. 3.2. Для разных зон $\eta' = \pm 1$ антинестинговый член имеет противоположный знак, поэтому волновой вектор ВП не смещается вдоль $k_x$ для не слишком большого расщепления зон (см. работу [88] для фазовой диаграммы при $t'_b = 0$). Поскольку дигамма-функция $\psi(1/2 + i\,x)$ симметрична относительно $x \to -x$, обе зоны $\eta' = \pm 1$ описываются одинаковыми формулами.

Линия перехода ВП-металл $T_c(\Delta_{AO}, t'_b)$, заданная уравнением $A_\infty = 0$ и показанная на рис. 3.2, позволяет сделать несколько интересных наблюдений. Как $t'_b$, так и $\Delta_{AO}$ подавляют $T_c$, что ожидаемо. Однако увеличение $t'_b$ увеличивает критическое значение $\Delta^*_{AO}$. Это неинтуитивное наблюдение может быть показано аналитически. В пределе нулевой температуры можно получить точное выражение для $\Delta^*_{AO}(t'_b)$. Используя асимптотическое приближение для дигамма-функции $\mathrm{Re}\,\psi(1/2+ix) \simeq \ln x - 1/(24x^2)$ при $x \gg 1$ и подставляя уравнение (3.4) в $A_\infty = 0$, мы получаем уравнение для точки перехода

$$\langle \ln(\varepsilon_+) \rangle_{k_y} = \ln(2\pi T_{c0}) + \psi(1/2). \tag{3.15}$$

Подставляя уравнение (3.14) и выполняя интегрирование по $k_y$, мы получаем решение этого уравнения, справедливое при $\Delta_{AO} \leq 2t'_b$:

$$\frac{\Delta^*_{AO}}{T_{c0}} = 2\pi e^{\psi(1/2)} + \frac{t'^2_b / T^2_{c0}}{2\pi e^{\psi(1/2)}}. \tag{3.16}$$

В пределе $t'_b = 0$ мы получаем $\Delta_{AO}/T_{c0} = 2\pi e^{\psi(1/2)} \approx 0.88$ (пересечение синей линии с осью $t'_b$ на рис. 3.2а). Максимальное значение $\Delta^*_{AO}(t'_b)$ достигается при $2t'_b = \Delta^*_{AO} = 2t'^*_b$:

$$\max\{\Delta^*_{AO}\} = 2t'^*_b = 4\pi e^{\psi(1/2)} T_{c0} \approx 1.764\, T_{c0}. \tag{3.17}$$

В отличие от $\Delta^*_{AO}(t'_b)$, в рамках нашей модели $t'^*_b$ не зависит от $\Delta_{AO}$, пока $\Delta_{AO} < \Delta^*_{AO}(t'_b)$. Это иллюстрируется на рис. 3.2б, где все линии перехода пересекаются при $t'_b = t'^*_b$ при $T = 0$.

Второй важный результат, полученный для антинестингового члена в уравнении (3.14), это зависимость $B_\infty$, заданного уравнением (3.5), от параметров $\Delta_{AO}$

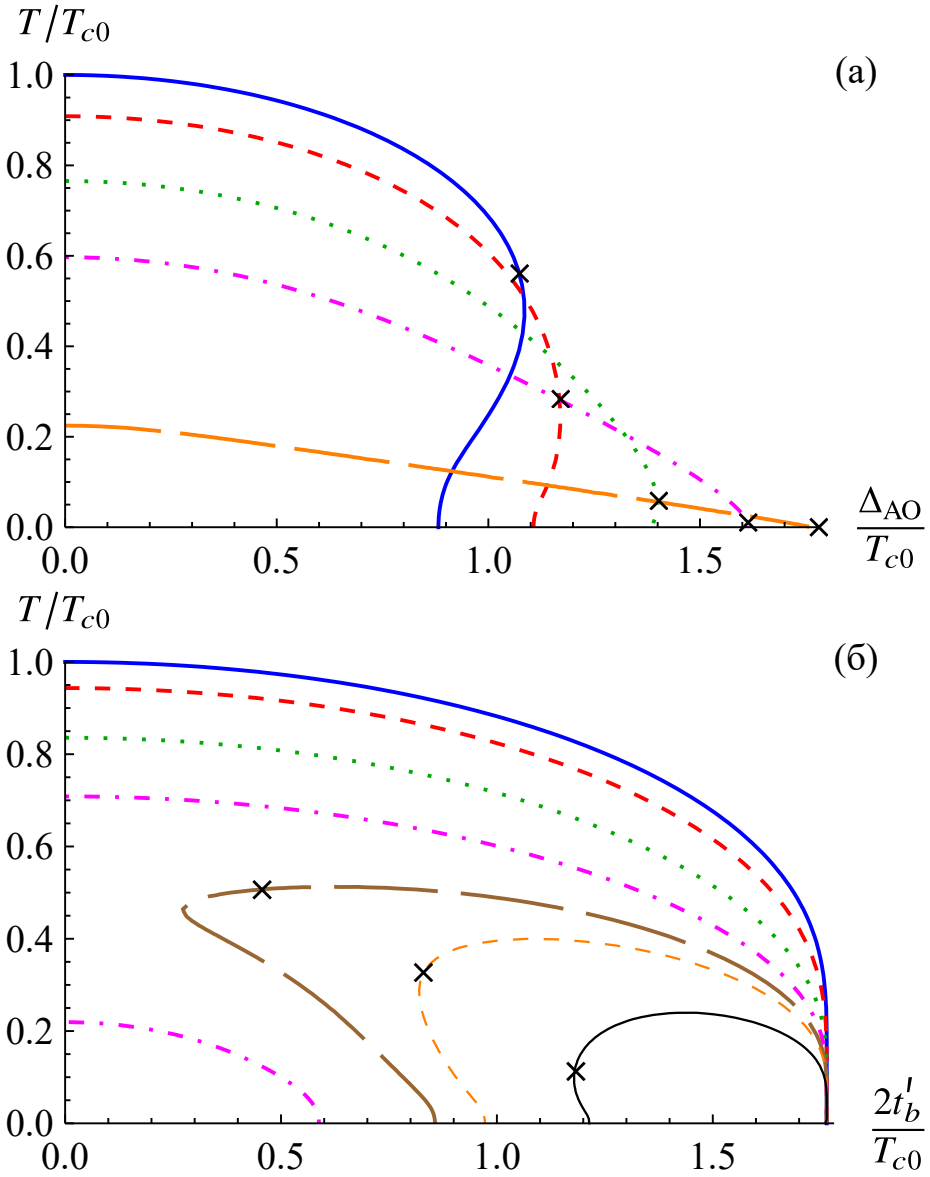



Рисунок 3.2 — Линии ФП ВП-металл как функция (а) щели анионного упорядочения $\Delta_{AO}$ для конкретных значений $t_b'$: $t_b' = 0$ [сплошная синяя], $2t_b' = \Delta_0/2$ [пунктирная красная], $2t_b' = 0.75\,\Delta_0$ [точечная зелёная], $2t_b' = 0.9\,\Delta_0$ [малиновая штрих-пунктирная], и $2t_b' = 0.99\,\Delta_0$ [длинно-пунктирная оранжевая]; (б) $t_b'$ для конкретных значений щели упорядочения анионов $\Delta_{AO}$: $\Delta_{AO} = 0$ [сплошная синяя), $\Delta_{AO} = T_{c0}/2$ [пунктирная красная], $\Delta_{AO} = 0.8\,T_{c0}$ [точечная зелёная], $\Delta_{AO} = 0.98\,T_{c0}$ [штрих-пунктирная малиновая], $\Delta_{AO} = 1.09\,T_{c0}$ [длинно-пунктирная коричневая], $\Delta_{AO} = 1.15\,T_{c0}$ [тонкая пунктирная оранжевая] и $\Delta_{AO} = 1.3\,T_{c0}$ [тонкая сплошная чёрная]. $T_c\,(\Delta_{AO})$ определяется из условия $A_\infty = 0$ и уравнений (3.4) и (3.14). Кресты на каждой линии приблизительно указывают точки, где ФП ВП-металл меняет свой род со второго на первый. Эти фазовые диаграммы применимы качественно к $(TMTSF)_2ClO_4$, а также к $(TMTSF)_2PF_6$ при $\Delta_{AO} = 0$.

и $t_b'$. Точки $B_\infty = 0$ на линии перехода $T_c(\Delta_{AO}, t_b')$, в которых ФП меняется с второго рода на первый, обозначены крестами на рис. 3.2. Из рис. 3.2а видно, что при любом $t_b' < t_b'^*$ существует критическое значение $\Delta_{AO}^\circ$ для $\Delta_{AO}^*(t_b')$, такое что при $\Delta_{AO} > \Delta_{AO}^\circ$ существует конечный интервал температур $0 < T_c < T_c^\circ$, где $B_\infty < 0$ и ФП ВП-металл является переходом первого рода.

Напротив, увеличение $t_b'$ на интервале $0 < t_b' < t_b'^*$ при фиксированном $\Delta_{AO} < \Delta_{AO}^\circ$ не приводит к изменению знака $B_\infty$, заданного уравнениями (3.5) и (3.14). Это иллюстрируется на рис. 3.2б отсутствием крестов на линиях перехода при $\Delta_{AO} < T_{c0}$. Зависимость $B_\infty(t_b')$ при $\Delta_{AO} = 0$ и $T \approx 0.6\, T_{c0}$ показана пунктирной зелёной линией на рис. 3.1. Эта линия пересекает ось абсцисс при $t_b' > t_b'^*$, и $B_\infty(t_b') > 0$ на всём интервале $0 < t_b' < t_b'^*$, что означает ФП ВП-металл второго порядка при любом $t_b'$.

При $\Delta_{AO} = 0$ $B_\infty = 0$ только при $t_b' = t_b'^*$ и $T = 0$, т.е. интервал $0 < T_c < T_c^\circ$ ФП первого рода формально равен нулю. Точка $t_b' = t_b'^*$ и $T = 0$ очень специфична: в этой точке не только $A_\infty = 0$ и $B_\infty = 0$, но и следующие коэффициенты разложения Ландау обращаются в ноль: $C_\infty = 0$ и $D_\infty = 0$. Это вырождение является следствием нашей упрощённой модели, где мы взяли дисперсию, заданную уравнениями (1.1), (1.2), (3.14) и бесконечно большие энергию Ферми $E_F$ и ширину зоны, $\gg t_b', \Delta_{AO}$. Мы уже показали ранее, что это вырождение снимается, например, если взять либо конечные пределы интегрирования по $k_x$, соответствующие конечной ширине зоны и энергии Ферми, либо же более реалистичную электронную дисперсию. В этих случаях интервал ФП ВП-металл первого рода также получится конечным.

## 3.6 Обсуждение результатов главы

Мы показали, что ФП ВП — металл, управляемый внешним параметром, ухудшающим нестинг поверхности Ферми, обычно первого рода при достаточно низкой температуре $T$. Если такой параметр расщепляет энергетический спектр и разделяет поверхность Ферми на листы, как в случае анионного упорядочения в $(TMTSF)_2ClO_4$ или в случае наличия внешнего к ВЗП зеемановского магнитного поля, как описано в разделе 1.3, температурный интервал ФП первого рода довольно широк, $\sim T_{c0}/2$ (см. рис. 3.2а). Это объясняет пространственную сегре-

гацию фаз и сосуществование ВСП — металл или ВСП — СП, что наблюдается в $(TMTSF)_2ClO_4$. Когда таким управляющим параметром является давление, а антинестинговый член в электронной дисперсии описывается амплитудой $t_b'$ второй гармоники в уравнении (1.2), этот интервал меньше, и появляется он только при выходе за рамки простейшей модели, учитывающем конечную ширину зоны и энергию Ферми (см. раздел 3.2 и рис. 3.1) и/или при использовании более реалистичной электронной дисперсии (см. разделы 3.3 и 3.4).

Модельные электронные дисперсии, заданные уравнениями (1.1), (1.2), (1.5), (3.14), (3.12), (3.13), отличаются от реального электронного спектра в ОМ $(TMTSF)_2PF_6$ и $(TMTSF)_2ClO_4$, рассчитанного с использованием численных методов DFT (теории функционала плотности) в работах [83; 86; 92]. Основное отличие связано с низкой триклинной симметрией кристалла и наличием более высоких гармоник в электронной дисперсии. Тем не менее, отрицательность коэффициента $B$ разложения Ландау для свободной энергии ВП, свидетельствующая о первом роде ФП между ВП и металлическим состоянием при низких температурах $T$, устойчива к малым вариациям электронной дисперсии и должна сохраняться даже для более реалистичного электронного спектра.

Первый род ФП ВП — металл объясняет пространственную сегрегацию фаз ВСП и СП/металл, наблюдаемую в $(TMTSF)_2PF_6$ и $(TMTSF)_2ClO_4$, или фаз ВЗП и СП/металл в $\alpha$-$(BEDT\text{-}TTF)_2KHg(SCN)_4$, что приводит к сосуществованию ВП со СП. Параметры и свойства нуклеации фаз во время ФП первого рода были подробно изучены в различных системах [93; 94]. Тем не менее, количественное применение этой теории к конкретным ФП ВП — металл/СП пока отсутствует.

Пространственная сегрегация во время ФП ВП-металл первого рода происходит на довольно большом масштабе длины $\gtrsim 1$ мкм, что объясняет наблюдение в эксперименте угловых осцилляций магнитосопротивления (AMRO) в $(TMTSF)_2PF_6$ [20] и в $(TMTSF)_2ClO_4$ [24], т.е. осциллирующей зависимости межслойного магнитосопротивления от угла наклона магнитного поля $\boldsymbol{B}$ [44]. Это возможно, только если размер металлических островков вдоль оси $x$ превышает т.н. квазиодномерную магнитную длину $l_B = \hbar/(eBb) \sim 1$ мкм [20; 44]. Кроме того, в $(TMTSF)_2PF_6$ [20] и в $(TMTSF)_2ClO_4$ [24] также наблюдается индуцированная полем ВСП (FISDW) [15; 16], т.е. осциллирующая зависимость температуры перехода ВСП от величины магнитного поля $B$, что также возможно, только если размер металлических островков в матрице ВСП превышает $l_B$. Большинство микроскопических теорий сегрегации фаз СП — ВП, включая СП внутри солитонных

стенок параметра порядка ВП [19; 37; 47], не могут объяснить такой большой размер металлических/СП доменов и, следовательно, противоречат экспериментам AMRO и FISDW [20; 24]. Большой размер $d > 1$ мкм СП доменов также требуется [79] для объяснения наблюдаемой [19; 20; 25] анизотропии перехода в СП состояние путём перколяции тока через СП домены в образцах конечного размера [53]. Наш сценарий сегрегации фаз ВП — СП также согласуется с многократным увеличением верхнего критического поля $H_{c2}$, наблюдаемым в фазе сосуществования этих органических СП [17; 27], поскольку размер СП доменов $\sim 1$ мкм сравним с магнитной глубиной проникновения $\lambda$, которая увеличивает $H_{c2}$ [51]. В $(TMTSF)_2ClO_4$ внутрислоевая глубина проникновения довольно велика [95], $\lambda_{ab}(T = 0) \approx 0.86$ мкм, и увеличивается ещё больше при $T \to T_{cSC}$. Аналогично, большое значение $\lambda$ ожидается в $(TMTSF)_2PF_6$ и α-$(BEDT\text{-}TTF)_2KHg(SCN)_4$.

Мы обосновали ФП ВП — металл первого рода путём прямого расчёта коэффициентов разложения Ландау-Гинзбурга свободной энергии ВП для обобщённой квазиодномерной электронной дисперсии, применимой к различным органическим сверхпроводникам. Другая модель, соответствующая многозонному квазидвумерному металлу, в которой нестинг поверхности Ферми происходит в нескольких местах, и имеются дополнительные резервуарные состояния, также может дать ФП первого рода и, следовательно, пространственную сегрегацию фаз [96]. Она основана на немонотонной зависимости химического потенциала от давления, полученной из численного решения системы нелинейных уравнений, выведенных путём минимизации термодинамического потенциала по параметру порядка ВП $\Delta$ при фиксированном числе электронов [96]. Эта модель аналогична моделям в работах [97; 98]. Она выведена с использованием нескольких важных предположений [96], которые могут быть применимы к железосодержащим сверхпроводникам [97] или Cr [98], но не применимы напрямую к изучаемым органическим сверхпроводникам. Первое предположение — изотропная параболическая электронная дисперсия с равными массами и скоростями Ферми для электронных и дырочных зон. В нашем случае имеется только одна зона, а электронная дисперсия сильно анизотропна и непараболична. Как мы показали выше, даже такие тонкие детали электронной дисперсии, как четвёртая гармоника малой амплитуды, меняют тип ФП и, следовательно, сильно влияют на пространственную сегрегацию. Во-вторых, отсутствует внутренний электронный резервуар, который также необходим для основного результата работы [96]. Предложенное [96] появление малых незакрытых частей поверхности Ферми приводит к однородной

сверхпроводимости [37; 38] с изотропной $T_{\mathrm{cSC}}$, что противоречит экспериментам [19; 20; 25; 26] и может быть энергетически невыгодным в неоднородном состоянии ВП. Более того, размер таких незакрытых карманов поверхности Ферми и соответствующая плотность состояний сильно зависели бы от параметра порядка ВП $\Delta$, что должно учитываться при вариации термодинамического потенциала в работе [96]. Третье важное предположение в работах [96—98] — это соизмеримость ВСП, тогда как в органических сверхпроводниках ВП несоизмерима с кристаллической решёткой. Малые отклонения оптимального волнового вектора ВП от соизмеримого значения часто приводят к ФП первого рода между соизмеримой и несоизмеримой фазами, например, как показано в работе [98]. В-четвёртых, фиксация числа электронов предполагает постоянную плотность электронов, что подразумевает фиксированный объём образца вместо фиксированного давления, как в большинстве экспериментов. Из-за различной сжимаемости фаз ВП и металла такое ограничение может привести к пространственной сегрегации даже в более простой модели работы [18]. Поэтому модель, использованная в работах [96—98] не может быть напрямую применена к изучаемым квазиодномерным органическим сверхпроводникам, но её модификация для таких соединений была бы интересна для дальнейших исследований.

В ОМ температура ФП ВП — металл $T_{\mathrm{cDW}}$ обычно значительно выше температуры перехода в СП $T_{\mathrm{cSC}}$. Это типичная ситуация, которая наблюдается во многих других соединениях, где ВЗП или ВСП сосуществует со СП [3; 4]. Это различие между $T_{\mathrm{cDW}}$ и $T_{\mathrm{cSC}}$ возникает по причине того, что для образования ВП обычно требуется сильное кулоновское *e-e* отталкивание, тогда как для образования куперовских пар необходимо притяжение *e-e* через фононы или другие квазичастицы, которое обычно конкурирует с сильным кулоновским отталкиванием. Энергетический масштаб СП, как правило, также значительно меньше, чем у ВП, следовательно, нет большой разницы между фазовыми переходами ВП — СП и ВП — металл, поэтому в нашем анализе мы пренебрегли влиянием СП на фазовую диаграмму ВП. Аналогичное приближение для изучения пространственной неоднородности фазы ВСП и свойств СП на фоне ВП использовалось в работах [37; 38; 47; 48]. Однако, когда ВП почти разрушена антинестинговым параметром, так что $T_{\mathrm{cDW}} \sim T_{\mathrm{cSC}}$, СП может влиять на ВП. Это взаимное влияние ВСП и СП можно проанализировать, рассмотрев модель с двумя параметрами порядка одновременно [99—101], но для сложной фазовой диаграммы ВП с антинестинговым членом в электронной дисперсии это ещё не было проделано. ВП и СП конкури-

руют, так как они обе открывают щель и требуют наличия электронных состояний на уровне Ферми. Следовательно, коэффициент перед биквадратичным членом в разложении Ландау свободной энергии с двумя параметрами порядка положителен. По аналогии с более простым случаем [100], ожидается, что это взаимодействие уменьшит область ВП на фазовой диаграмме и будет способствовать первому роду ФП между ВП и СП. Следовательно, появление СП в металлических доменах ниже температуры перехода в СП состояние $T_{\mathrm{cSC}}$ сохраняет наши основные результаты и даже расширяет параметрическую область ФП первого рода, т.е. область пространственной сегрегации фаз.

# Глава 4. Оценка размеров сверхпроводящих включений на фоне волны плотности в органических металлах

В этой главе мы оцениваем характерный размер СП островков при ФП ВП-СП в ОМ двумя способами. Зная аналитические формулы коэффициентов разложения Ландау-Гинзбурга, мы даём оценку снизу для размера СП доменов. Для оценки более конкретного интервала возможных размеров СП островков в образцах $(TMTSF)_2PF_6$ мы выполняем численные расчеты вероятности перколяции через СП домены для образца конечного размера в соответствии с образцом из эксперимента по измерению сопротивления, после чего сопоставляем перколяционные расчёты с этим экспериментом.

## 4.1 Вычисление длин когерентности волны плотности через градиентный член разложения Ландау

Пространственная модуляция с волновым вектором $\boldsymbol{q}$ параметра порядка ВП $\Delta$ соответствует отклонению волнового вектора ВП $\boldsymbol{Q}$ от $\boldsymbol{Q}_0$ на $\pm\boldsymbol{q}$. Следовательно, градиентный член в разложении Ландау-Гинзбурга свободной энергии ВП может быть получен разложением коэффициента $A(T,\boldsymbol{Q})$, заданного уравнением (3.3) [1], по степеням малого отклонения $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}_0$. $A(\boldsymbol{Q},T)$ зависит от $\boldsymbol{Q}$ через $\epsilon_+(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})$, который даётся выражением (2.13). Для квазиодномерной электронной дисперсии в уравнениях (1.1) и (1.2), приближенно описывающей $(TMTSF)_2PF_6$, мы можем использовать уравнение (21) из работы [88]:

$$\epsilon_+(\boldsymbol{q}) = \frac{h\upsilon_F q_x}{2} + 2t_b \sin\frac{bq_y}{2}\sin\left(b\left[k_y - \frac{q_y}{2}\right]\right) - 2t_b' \cos\left(bq_y\right)\cos\left(b\left[2k_y - q_y\right]\right). \tag{4.1}$$

Разложение Тейлора коэффициента $A(T,\boldsymbol{Q}_0+\boldsymbol{q})$ по отклонению $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}_0$ волнового вектора ВП $\boldsymbol{Q}$ от его оптимального значения $\boldsymbol{Q}_0$ до второго порядка

[1] В этой главе мы под $A$ всегда подразумеваем $A_\infty$.

имеет вид

$$A(\boldsymbol{q}) \simeq -2\nu_{\mathrm{F}}\left[\ln\frac{T_{c0}}{T} + \int\limits_{-\pi/b}^{\pi/b} \mathrm{d}k_y \left(C_0 + c_x q_x + c_y q_y + c_{xy} q_x q_y + A_x q_x^2 + A_y q_x^2\right)\right]. \tag{4.2}$$

Оба линейных и перекрестный члены обращаются в ноль при интегрировании $\int_{-\pi/b}^{\pi/b} \mathrm{d}q_y$ (это всегда выполняется, если волновой вектор $\boldsymbol{Q}_0$ является оптимальным). Постоянный и квадратичные члены не обращаются в ноль, поэтому разложение принимает вид

$$A(\boldsymbol{q}) \simeq A_0 + A_x q_x^2 + A_y q_y^2. \tag{4.3}$$

Разлагая уравнение (4.1) по отклонению $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}_0$ до второго порядка, подставляя его в уравнение (2.24) и раскладывая дигамма-функцию по тому же волновому вектору $\boldsymbol{q}$, мы получаем коэффициенты $A_i$:

$$\begin{aligned}
A_0 &= -2\nu_{\mathrm{F}}\left[\frac{T_{c0}}{T} + \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \left\langle \mathrm{Re}\,\psi\left(\frac{1}{2} - \frac{it_b' \cos\left(2bk_y\right)}{\pi T}\right)\right\rangle_{k_y}\right], \\
A_x &= -2\nu_{\mathrm{F}}\frac{\hbar^2 v_F^2}{32\pi^2 T^2}\left\langle \mathrm{Re}\,\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2} - \frac{it_b' \cos\left(2bk_y\right)}{\pi T}\right)\right\rangle_{k_y}, \\
A_y &= 2\nu_{\mathrm{F}}\frac{b^2}{8\pi^2 T^2}\times \\
&\left\langle 2\pi T\left[t_b \cos\left(bk_y\right) - 4t_b' \cos\left(2bk_y\right)\right] \mathrm{Im}\,\psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} - \frac{it_b' \cos\left(2bk_y\right)}{\pi T}\right)\right. \\
&\left. - \left[t_b - 4t_b' \cos\left(bk_y\right)\right]^2 \sin^2\left(bk_y\right) \mathrm{Re}\,\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2} - \frac{it_b' \cos\left(2bk_y\right)}{\pi T}\right)\right\rangle_{k_y}.
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Интегралы по $k_y$ в $A_y$, $A_x$ и $A_0$ могут быть посчитаны численно, а их отношения дают длины когерентности $\xi_x$ и $\xi_y$ — из уравнений (B.4) и (B.5) прил. B следует, что

$$\xi_i^2 = A_i/A_0. \tag{4.5}$$

На рис. 4.1 показаны $\xi_x$ и $\xi_y$ как функции температуры $T$ для двух различных значений $t_b'$: $t_b' \approx 0.42\, t_b'^*$, соответствующих $(\mathrm{TMTSF})_2\mathrm{PF}_6$ при атмосферном давлении [82] (сплошная оранжевая и пунктирная зеленая линии), и $t_b' = 0.95\, t_b'^*$ (сплошная красная и пунктирная синяя линии), то есть близко к квантовой критической точке при $t_b' = t_b'^*$. Эти кривые расходятся при $T = T_c(t_b')$, где $A_0 = 0$.

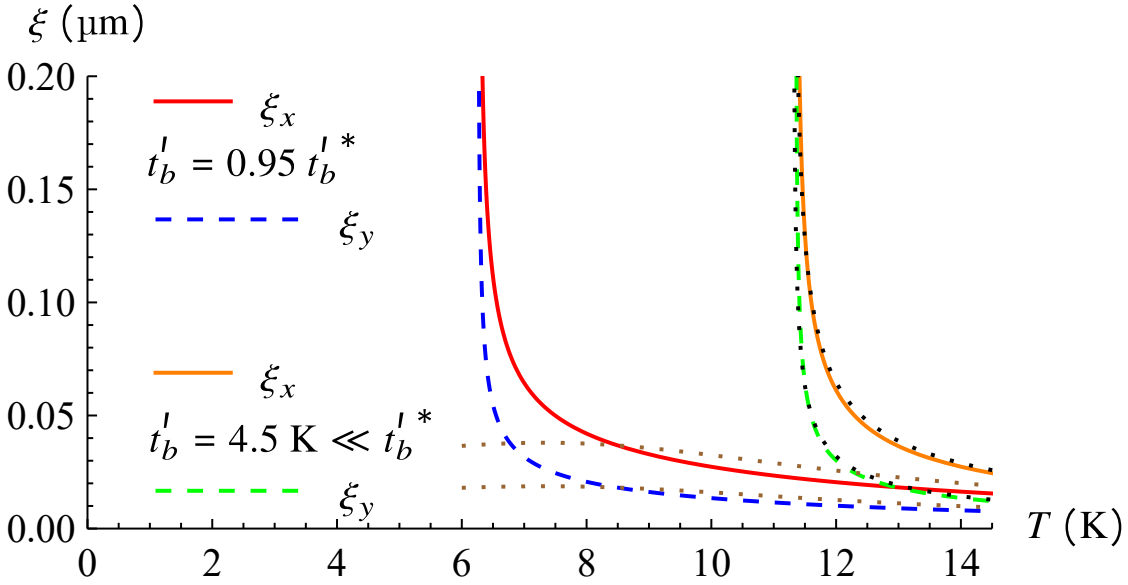



Рисунок 4.1 — Температурная зависимость длин когерентности ВП $\xi(T)$ вдоль двух главных осей при двух различных значениях $t_b'$: $t_b' = 4.5$ K $= 0.42\, t_b'^*$, соответствующих $(TMTSF)_2PF_6$ при атмосферном давлении, и $t_b' = 0.95\, t_b'^*$. Сплошные и пунктирные линии соответствуют численному решению уравнений (4.4), а точечные линии соответствуют приближенным аналитическим формулам в уравнениях (4.7) и (4.8).

Эта расходимость, являющаяся общим свойством ФП, хорошо известна в теории сверхпроводимости. При построении рисунка 4.1 мы использовали уравнения (4.4) и (4.5), и параметры $(TMTSF)_2PF_6$, то есть $b = 0.767$ нм [102] и $v_F = 10^7$ см/с [81].

При достаточно высоких температурах ($2\pi T \gg \epsilon_+ \sim t_b'$) мы можем разложить дигамма-функцию в уравнении (2.24) в ряд Тейлора вблизи 1/2, что дает:

$$\psi\left(\frac{1}{2}\right) - \left\langle \mathrm{Re}\,\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{i\epsilon_+}{2\pi T}\right)\right\rangle_{k_y} \simeq \frac{b}{2\pi}\int\limits_{-\pi/b}^{\pi/b} \mathrm{d}k_y \frac{\psi^{(2)}(1/2)\,\epsilon_+^2}{8\pi^2 T^2}. \tag{4.6}$$

Разлагая уравнение (4.1) по $\boldsymbol{q}$ до второго порядка и подставляя его в уравнение (3.3) после использования (4.6), мы получаем коэффициенты $A_i$:

$$\begin{aligned} A_0 &= -2\nu_F\left[\ln\frac{T_{c0}}{T} + \frac{t_b'^{\,2}}{4\pi^2T^2}\right], \\ A_x &= -2\nu_F\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2}\right)\left[\frac{h^2 v_F^2}{32\pi^2T^2}\right], \\ A_y &= -2\nu_F\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2}\right)\left[\frac{b^2\left(t_b^2 - 4t_b'^{\,2}\right)}{16\pi^2T^2}\right]. \end{aligned} \tag{4.7}$$

Подставляя их в уравнение (4.5), мы выводим простые аналитические формулы для длин когерентности ВСП, $\xi_x$ и $\xi_y$, справедливые при $\pi T \gg t_b'$:

$$\begin{aligned} \xi_x &= \frac{\hbar v_\mathrm{F}}{2\sqrt{2}} \sqrt{1 \Big/ \left(4\pi^2 T^2 \ln(T_{c0}/T)/\psi^{(2)}(1/2) + {t_b'}^2\right)}; \\ \xi_y &= \frac{b}{2} \sqrt{\frac{t_b^2 - 4{t_b'}^2}{4\pi^2 T^2 \ln(T_{c0}/T)/\psi^{(2)}(1/2) + {t_b'}^2}}. \end{aligned} \tag{4.8}$$

В этом пределе $\pi T \gg t_b'$ отношение длин когерентности вдоль осей $y$ и $x$ не зависит от температуры:

$$\frac{\xi_y}{\xi_x} = \frac{b}{\hbar v_\mathrm{F}} \sqrt{2\left(t_b^2 - 4{t_b'}^2\right)} \approx 0.5. \tag{4.9}$$

Температурные зависимости длин когерентности $\xi_x$ и $\xi_y$, заданные уравнением (4.8), показаны на рисунке 4.1 точечными линиями. Черные точечные кривые на рис. 4.1 получены из уравнения (4.8) при значениях $t_b' = 4.5\ \mathrm{K} = 0.42\ t_b'^*$, соответствующих $(\mathrm{TMTSF})_2\mathrm{PF}_6$ при атмосферном давлении [82]. Эти кривые совпадают с результатом численного интегрирования по уравнениям (4.4), что подтверждает применимость уравнений (4.7) и (4.8) с данными параметрами. Из уравнения (4.8) мы получаем $\xi_x \approx 0.06$ мкм и $\xi_y \approx 0.03$ мкм при $T = T_{c0} = 12.1$ К, что соответствует $T/T_c - 1 \approx 0.075$. Однако при $T/T_c - 1 \approx 0.01$ это дает $\xi_x \approx 0.16$ мкм и $\xi_y \approx 0.08$ мкм.

## 4.2 Связь между длиной когерентности и размером зародышей фазы при фазовом переходе первого рода

Несмотря на обширные исследования процесса зародышеобразования фазы при ФП первого рода [93; 94; 103; 104], общее количественное описание этого процесса до сих пор отсутствует. Скорость зародышеобразования и размер зародышей могут сильно зависеть от второстепенных факторов, характерных для конкретной системы. ФП ВП — металл или ВП — СП также имеют особенности, такие как сильная зависимость от деталей электронной дисперсии. Тем не

менее, можно дать приблизительную оценку нижнего предела размера зародыша, используя разложение Ландау-Гинзбурга для свободной энергии ВП. Для этого нужно рассмотреть вклад зародыша фазы $\Omega$ в разложение, связаннный с пространственной вариацией $\Delta(\boldsymbol{r})$ параметра порядка ВП при ФП первого рода:

$$\Delta F_\Omega \approx \int_\Omega \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\frac{1}{2}\left[A_0\Delta^2 + \sum_i A_i(\partial_i\Delta)^2\right] \approx \int_\Omega \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\frac{A_0}{2}\left[\Delta^2 + \sum_i(\xi_i\partial_i\Delta)^2\right]. \qquad (4.10)$$

Если размер зародыша $d_i$ составляет $< 2\xi_i$, второй (всегда положительный) градиентный член превышает первый член, что энергетически невыгодно. Следовательно, минимальные размеры зародыша фазы при ФП первого рода определяются длинами когерентности $d_i > 2\xi_i$. Последние расходятся на спинодальной линии $T_\mathrm{c}(t_b')$ фазового перехода, где $A_0 = 0$, как показано на рисунке 4.1. Однако ФП первого рода начинается при несколько другой температуре $T_{\mathrm{c}1}$, тогда как спинодальная линия $T_\mathrm{c}(t_b')$ соответствует неустойчивости одной фазы. Следовательно, для оценок размера зародыша $d_i$ следует взять некоторый конечный интервал $\Delta T = T_{\mathrm{c}1} - T_\mathrm{c}$, который определяется шириной ФП первого рода. К сожалению, последняя неизвестна и сильно зависит от конкретной физической системы. В нашем случае эта ширина $\Delta T$ зависит от деталей электронной дисперсии, например, от амплитуды высших гармоник в электронной дисперсии, заданной уравнением (1.2). Если взять разумную оценку, например, $\Delta T = T_{\mathrm{c}1} - T_\mathrm{c} \approx 0.01\ T_\mathrm{c}$, мы получаем размер СП домена $d > 2\xi > 0.3$ мкм.

## 4.3 Оценка размера сверхпроводящих островов по транспортным измерениям и численному расчету порога перколяции тока

Другой метод оценки среднего размера СП островков основан на использовании доступных в литературе транспортных измерений, в частности анизотропии падения сопротивления при переходе в СП состояние, наблюдаемой в различных ОМ [19; 20; 25] и определяемой по анизотропному возникновению нулевого сопротивления в различных образцах (подробно эта анизотропия рассматривается в параграфе 5.1). Эта анизотропия была нами объяснена как в ОМ [53], так и в мезоструктурах из селенида железа (см. следующую главу) [57] путем прямого расчета порога перколяции вдоль различных осей в образцах различных про-

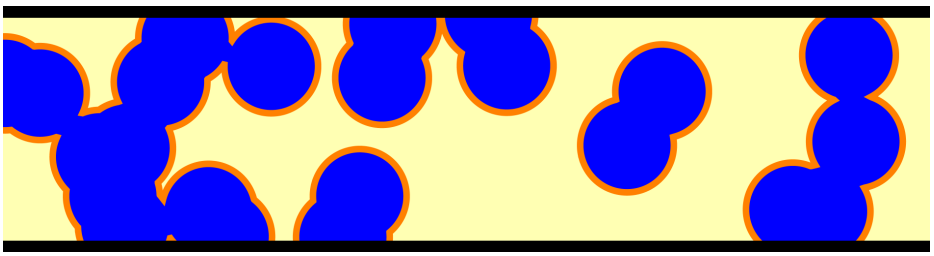


Рисунок 4.2 — Иллюстрация того, что перколяции тока проще произойти вдоль толщины образца, чем вдоль его длины. Круговые СП островки (синие) диаметром $d = 0.4$ случайным образом распределены внутри прямоугольного образца (жёлтого) размером $7 \times 2$, формируя СП каналы между контактными электродами (чёрными).

странственных размеров, соответствующих экспериментам. Качественная идея этой анизотропии очень проста: по мере роста объемной доли $\phi$ СП фазы изолированные кластеры СП островков увеличиваются и становятся сравнимыми с размером образца. Когда устанавливается перколяция через СП островки между противоположными границами образца, сопротивление зануляется. Если форма образца плоская или игольчатая, как в ОМ, перколяция сначала устанавливается вдоль наименьшего размера образца, когда СП кластер становится сравнимым с толщиной образца (см. рис. 4.2 или рис. 4а в статье [53]). При дальнейшем увеличении объемной доли СП фазы $\phi$ нулевое сопротивление устанавливается вдоль двух осей, и лишь в конце во всех трех направлениях, включая длину образца.

В бесконечно больших образцах порог перколяции изотропен [52]. Следовательно, эта анизотропия зависит от отношения среднего размера $d$ сверхпроводящих островков к размеру образца $L$. Эту зависимость можно использовать для качественной оценки размера СП островков $d$ путем анализа интервала $d$, в котором экспериментальные данные по анизотропии проводимости согласуются с теоретическими расчетами.

Алгоритм и детали реализации расчетов перколяции нашим методом приведены в ссылке [53], а также в тексте диссертации [105]. Используя этот метод, мы рассчитали вероятность перколяции случайной геометрической конфигурации сверхпроводящих островков в образце $(TMTSF)_2PF_6$ с типичными экспериментальными размерами $3 \times 0.2 \times 0.1$ мм$^3$ [18; 19] для различных размеров островков. Для простоты геометрия островков принималась сферической.

На рис. 4.3 показана зависимость порога перколяции $\phi_c$ СП фазы от геометрических размеров сверхпроводящих островков. Под порогом перколяции мы понимаем объемную долю СП фазы $\phi$, при которой вероятность перколяции случай-

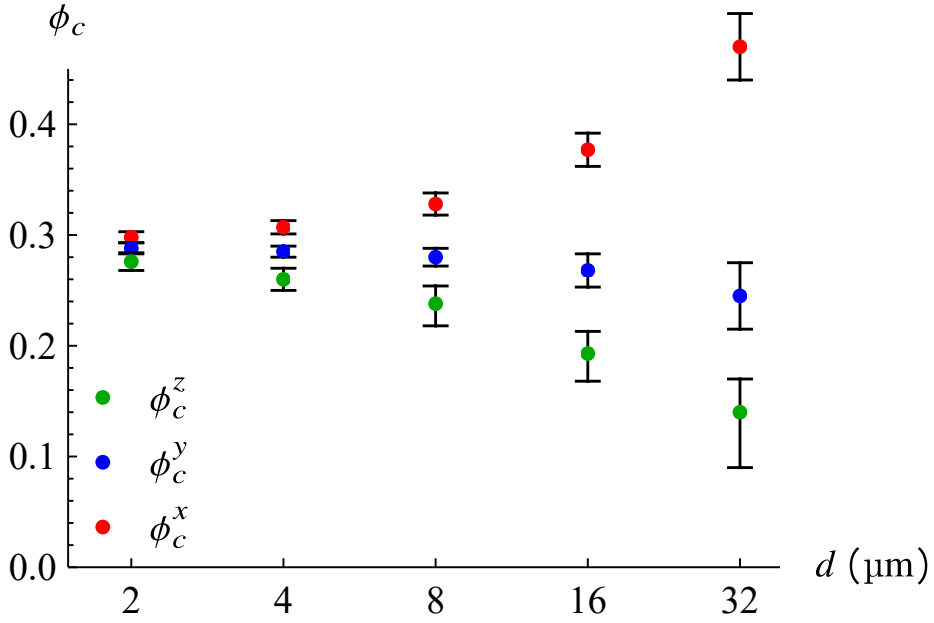



Рисунок 4.3 — Зависимость порога перколяции $\phi_c$ вдоль различных осей от размера сферического островка $d$ в $(TMTSF)_2PF_6$. Интервалы $\phi_c$, соответствующие вероятности перколяции $p \in (0.5 \pm 0.4)$, указаны погрешностями.

но выбранной геометрической конфигурации островков равна 1/2. Чтобы учесть возможные случайные флуктуации этой СП перколяции тока, на Рисунке 4.3 мы также показываем интервал объемной доли СП фазы $\phi$, соответствующий большому интервалу вероятности перколяции $p \in (0.1,0.9)$ и обозначенный погрешностями. Эти погрешности увеличиваются с ростом размера $d$ сферических островков, поскольку чем больше размер СП домена $d$, тем меньше число $N$ СП доменов, необходимое для перколяции, и, следовательно, сильнее его относительные флуктуации $\delta N/N \propto N^{-1/2}$. Из рис. 4.3 видно, что для использованных в эксперименте [19] размеров образца порог перколяции через СП домены значительно анизотропен, превышая случайные флуктуации, соответствующие конкретной реализации образца, если размер домена превышает 2 мкм. Для меньших размеров сверхпроводящих островков анизотропия меньше ”погрешности” $\phi_c$, соответствующей флуктуациям вероятности перколяции $p \in (0.1,0.9)$. Для $d < 2$ мкм пороги перколяции вдоль всех трех осей сходятся к известному изотропному порогу перколяции в бесконечных образцах $\phi_{c\infty} \approx 0.2895$ (см. стр. 253 книги [106]).

## 4.4 Обсуждение результатов главы

Наблюдаемая сильная анизотропия температуры перехода в СП состояние $T_{cSC}$ в образцах $(TMTSF)_2PF_6$ [19; 20] и $(TMTSF)_2ClO_4$ [25] толщиной $\sim 0.1$ мм согласуется с нашими перколяционными расчетами, если размер СП доменов $d > 2$ мкм. Эти оценки размера СП доменов $d$ хорошо согласуются с результатом $d_x > 1$ мкм, следующим из наблюдения AMRO и FISDW в $(TMTSF)_2PF_6$ [20] и $(TMTSF)_2ClO_4$ [24]. Последнее требует, чтобы длина свободного пробега электронов $l_\tau > l_B$, где $l_B = \hbar/(eBb) \sim 1$ мкм — квазиодномерная магнитная длина [20; 44]. Следовательно, все экспериментальные наблюдения согласуются и указывают на почти макроскопическое пространственное разделение СП и ВСП фаз в этих ОМ.

Полученная выше из разложения Ландау-Гинзбурга свободной энергии ВСП длина когерентности ВСП $\xi$ при ФП первого рода ВСП — СП в $(TMTSF)_2PF_6$ даёт размер СП доменов $d > 2\xi > 0.3$ мкм. Это в целом согласуется с экспериментальными оценками $d > 1$ мкм, но дает слишком слабое ограничение по следующим трем возможным причинам.

1. Эффект близости в СП [51]: параметр порядка СП отличен от нуля не только в самих СП доменах, но и в оболочке толщиной $\delta d \sim \xi_{SC}$ вокруг этих доменов. Длина когерентности СП $\xi_{SC} \sim \hbar v_F/(\pi \Delta_{SC})$ расходится вблизи температуры перехода $T_{cSC}$, но даже далеко от $T_{cSC} \approx 1$ K в ОМ $\delta d_x \sim \xi_{SC} \sim \hbar v_F/(\pi T_{cSC}) \approx 0.3$ мкм. Следовательно, полный размер СП доменов, включающий оболочку эффекта близости, составляет $d_x \gtrsim 2(\xi_{SC} + \xi) \approx 1$ мкм, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.
2. Кластеризация СП островков с образованием более крупных СП доменов, соединенных джозефсоновскими переходами. При измерении перколяционного тока и низкочастотного транспорта такой кластер воспринимается как единый СП домен. Поскольку ВСП — СП переход наблюдается вблизи порога перколяции, объемная доля СП $\phi_c > 0.1$, и образование таких СП кластеров весьма вероятно. Отметим, что такая кластеризация может также объяснять небольшое различие между оценками размера СП доменов из данных AMRO и из перколяционных расчетов.

3. Упрощенная физическая модель. В наших перколяционных расчетах мы считаем, что все кластеры одинакового размера, т.к. фактическое распределение размеров СП островков нам неизвестно. Кроме того, некоторые типы неоднородностей, такие как локальные вариации (химического) давления, влияют на баланс СП — ВСП.

Размер изолированных СП доменов допускает независимое приближённое измерение через диамагнитный отклик. Для малых СП зёрен размером $d \lesssim \lambda$, где $\lambda$ — глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник, диамагнитный отклик сильно зависит от отношения $d/\lambda$ [51]. Отметим, что эта глубина проникновения в слоистых сверхпроводниках анизотропна. Поскольку объемная доля СП $\phi$ приблизительно известна из транспортных измерений и порога перколяции, измеряя диамагнитный отклик при $\phi < \phi_c$ для трех основных ориентаций магнитного поля $\boldsymbol{B}$ и сравнивая его с восприимчивостью $\chi = -\phi/(4\pi)$ больших СП доменов объемной доли $\phi$, можно грубо оценить размер СП доменов по всем трем осям. Подобным образом диамагнитный отклик в сочетании с транспортными измерениями использовался для оценки размеров и формы СП островков в FeSe выше $T_{cSC}$ [55; 56]. Подобный комбинированный анализ диамагнитного отклика и транспортных измерений также дает информацию о размере и форме СП доменов выше $T_{cSC}$ в другом ОМ β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [70].

Полученное почти макроскопическое пространственное разделение фаз ВСП — СП в масштабе $d \gtrsim 1$ мкм подразумевает довольно слабое влияние квантовой критической точки ВСП на сверхпроводящее спаривание. Действительно, в то время как в ВТСП-купратах [5; 29; 107—110] и дихалькогенидах переходных металлов [2—4] сосуществование СП — ВП более ”микроскопическое”, и соответствующее увеличение $T_{cSC}$ составляет несколько раз, в ОМ увеличение $T_{cSC}$ за счет квантовой критичности довольно слабое, $\sim$ 10%. Отметим, что в железосодержащих ВТСП [11; 12], например в селениде железа (FeSe), увеличение $T_{cSC}$ за счет квантовой критичности также довольно слабое, $\sim$ 10%. Сравнение наблюдаемой [57; 71] анизотропии $T_{cSC}$ в тонких микромостовых структурах FeSe различной толщины с численными расчетами анизотропии перколяции в образцах конечного размера (см. следующую главу), аналогичное проделанному в параграфе 4.3, позволяет предположить, что размер СП доменов в FeSe также довольно велик, $d \sim 0.1$ мкм, близко к ширине нематических доменов в этом соединении. Следовательно, аналогично ОМ, в FeSe и других железосодержащих высокотемпературных сверхпроводниках большой размер СП доменов уменьшает уси-

ление сверхпроводимости за счет критических флуктуаций. Это наблюдение может быть подсказкой к тому, как можно повысить температуру перехода в ВТСП, которые всегда пространственно неоднородны. С другой стороны, информация о СП доменах может быть полезна при изучении методов увеличения верхнего критического поля и критического тока в гетерогенных сверхпроводниках, которые можно рассматривать как сеть СП нанокластеров, соединенных джозефсоновскими переходами [109; 111].

# Глава 5. Неоднородное возникновение сверхпроводимости в селениде железа

В этой главе мы обобщаем приближение Максвелла-Гарнетта для вытянутых СП островков с двумя перпендикулярными ориентациями в анизотропных средах, что соответствует типичной нематической доменной структуре в различных железосодержащих сверхпроводниках, включая FeSe. Мы представляем результаты наших измерений электронного транспорта в образцах FeSe (селенида железа) конечного размера. Затем мы численно рассчитываем порог СП перколяции для образца конечного размера и формы, соответствующих эксперименту, и сопоставляем этот порог с нашими экспериментальными данными по сопротивлению, чтобы оценить размер СП островков в FeSe. Мы также заново проводим анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по диамагнитному отклику FeSe в соответствии с нашей моделью, после чего приводим уточнённую оценку отношения полуосей сверхпроводящих доменов в FeSe.

## 5.1 Анизотропное падение сопротивления при фазовом переходе в сверхпроводимость и приближение Максвелла-Гарнетта

Недавно нами был предложен новый метод [53; 105], основанный на комбинации транспортных измерений и измерений диамагнитного отклика в объемных образцах, который можно использовать для исследования СП неоднородностей во многих сильно анизотропных материалах, включая FeSe [55; 56], $YBa_2Cu_4O_8$ [70], и несколько ОМ [53; 54; 70]. Эти материалы имеют слоистую кристаллическую структуру и, следовательно, сильную анизотропию электронных свойств, что типично для всех высокотемпературных сверхпроводников при атмосферном давлении. Падение сопротивления выше $T_c$ [1] во всех этих соединениях анизотропно и наиболее сильно вдоль наименее проводящей оси [19; 20; 24; 25; 55; 56; 112—114], что противоречит стандартной теории [51; 115] СП флуктуаций в однородных сверхпроводниках. Этот анизотропный эффект зарождающейся СП был объяснен и аналитически описан [55; 56; 70] с использованием классической модели эффективной среды — хорошо известного приближения Максвелла-

[1] В этой главе под $T_c$ мы всегда подразумеваем $T_{cSC}$.

Гарнетта (MGA) [106], обобщенного для сильно анизотропного гетерогенного металла с эллиптическими СП включениями [55; 56; 70]. MGA предсказывает, что зарождающаяся СП в виде изолированных доменов в анизотропных проводниках уменьшает электрическое сопротивление анизотропно с максимальным эффектом вдоль наименее проводящего направления [55; 56; 70].

Качественно явление может быть объяснено с помощью простой модели [55; 56; 70] двух каналов межслоевого тока — прямого и непрямого. В сильно анизотропных проводниках с межслоевой проводимостью $\sigma_{zz} \ll \sigma_{yy} \lesssim \sigma_{xx}$ прямой ток, перпендикулярный проводящим слоям, мал, что выражается параметром $\eta = \sigma_{zz}/\sigma_{xx} \ll 1$. Однако если СП возникает в виде изолированных доменов, появляется второй канал для межслоевого тока — через СП островки, пересекающие слои. От острова к острову ток течёт зачастую по длинному пути, но внутри высокопроводящего слоя, а сами островки выполняют роль сверхпроводящих мостиков между слоями (см. рис. 2.2 диссертации [105]). Тогда в нормальной фазе нет локальной плотности тока вдоль плохо проводящего направления $z$. Следовательно, вклад этого канала в межслоевую проводимость не содержит малого фактора анизотропии $\sigma_{zz}/\sigma_{xx} \ll 1$, вместо этого канал дает другой малый фактор — объемную долю $\phi$ СП фазы. Второй канал дает основной вклад в межслоевую проводимость, если $\phi/\eta \gtrsim 1$.

Для случая изотропии в плоскости, $\sigma_{yy} = \sigma_{xx}$, и сонаправленных изолированных сфероидальных СП островков с объемной долей $\phi \ll 1$, аналитические формулы для проводимости довольно просты:

$$\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx0}} \approx \frac{1}{1-\phi} + \phi, \quad \frac{\sigma_{zz}}{\sigma_{zz0}} \approx \frac{1}{1-\phi} + \frac{2\gamma^2\phi/\eta}{\ln(4\gamma^2/\eta) - 2}, \tag{5.1}$$

где $\gamma = a_z/a_x$ — отношение осей сфероидальных СП доменов [2], а $\sigma_{xx0}$ — внутриплоскостная проводимость в отсутствие СП доменов. Уравнение (5.1) подтверждает приведенную качественную картину: межслоевая проводимость $\sigma_{zz}$ действительно состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое $(1-\phi)^{-1}$ совпадает с таковым для $\sigma_{xx}$, тогда как второе содержит множитель $\gamma^2\phi/\eta$ и при $\gamma^2/\eta > 1$ определяет избыточную проводимость благодаря СП доменам. Отметим, что размер доменов $d$ не входит в уравнение (5.1), которое справедливо для произвольного распределения $d$ при условии фиксированного отношения осей $a_z/a_x = \gamma$. Уравнение (5.1) было обобщено для полностью анизотропного случая $a_z \neq a_y \neq a_x$ и $\sigma_{xx0} \neq \sigma_{yy0} \neq \sigma_{zz0}$ в работе [70].

[2] В работе [56] под $\gamma$ подразумевался квадрат этого отношения осей.

Средние отношения осей $a_z : a_y : a_x$ СП островков могут быть получены сравнением измерений проводимости с уравнением (5.1), если известна объемная доля СП фазы $\phi$, например, из диамагнитного отклика [55; 56; 70]. Наоборот, если средние отношения осей $a_z : a_y : a_x$ СП островков известны из анизотропного диамагнитного отклика, транспортные измерения могут быть использованы для определения объемной доли СП фазы $\phi$ как функции некоторого управляющего параметра, такого как температура, давление, уровень легирования, скорость охлаждения и т.д (см. примеры в предыдущих главах).

## 5.2 Обобщение приближения Максвелла-Гарнетта на вытянутые сверхпроводящие острова

Рассмотрим вытянутые СП островки, которые могут быть ориентированы вдоль двух перпендикулярных направлений с равной вероятностью. Для этого необходимо несколько обобщить MGA. Начнем с общего уравнения для тензора эффективной проводимости $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^e$ гетерогенной среды с $M-1$ типами изотропных эллипсоидальных включений, однонаправленно ориентированных в изотропной среде с проводимостью $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^1$ (см. разд. 18 книги [106]):

$$\sum_{j=1}^{M} \phi^j (\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^e - \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^j) \tilde{\boldsymbol{R}}^{(j1)} = 0, \tag{5.2}$$

где $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^j = \tilde{\boldsymbol{I}}\sigma^j$ — тензор эффективной проводимости включений типа $j$, $\tilde{\boldsymbol{I}}$ — единичная матрица $3 \times 3$, а тензор концентрации электрического поля выражается:

$$\tilde{\boldsymbol{R}}^{(j1)} = \left[\tilde{\boldsymbol{I}} + \tilde{\boldsymbol{A}}^{(j)} \left(\sigma^j/\sigma^1 - 1\right)\right]^{-1}, \tag{5.3}$$

где $\tilde{\boldsymbol{A}}^{(j)}$ – диагональный тензор деполяризации. Для эллипсоида с главными полуосями $a_i$ тензор деполяризации $\tilde{\boldsymbol{A}}^{(j)}$ имеет только диагональные компоненты $A_i^{(j)}$, выражаемые через интеграл (см. уравнение (17.25) работы [106]):

$$A_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}t}{(t + a_i^2)\sqrt{(t + a_1^2)(t + a_2^2)(t + a_3^2)}}, \tag{5.4}$$

где $i = 1, 2, 3$ соответствуют осям $x$, $y$, $z$. Тензор деполяризации имеет единичный след, т.е. $\sum_i A_i = 1$. Интеграл (5.4) может быть выражен через эллиптические интегралы, как показано в уравнениях (B1)-(B3) работы [70].

В нашем случае вытянутых СП эллипсоидов, равномерно распределенных вдых двух перпендикулярных внутриплоскостных осей $x$ и $y$, мы имеем включения двух типов $j = 2{,}3$ с одинаковой проводимостью $\sigma^2 = \sigma^3 = \infty$, равными объемными долями $\phi^2 = \phi^3 = \phi/2$, но разными тензорами деполяризации $\tilde{\boldsymbol{A}}^{(2)} \neq \tilde{\boldsymbol{A}}^{(3)}$, поскольку вытянутые СП домены ориентированы по-разному. Очевидно, $A^{(2)}_{xy} = A^{(3)}_{yx}$. Для СП доменов с $\sigma^2 = \sigma^3 = \infty$ уравнение (5.2) упрощается:

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^e - \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^1 = \frac{\sigma^1 \phi}{2(1-\phi)} \left( \frac{1}{\tilde{\boldsymbol{A}}^{(2)}} + \frac{1}{\tilde{\boldsymbol{A}}^{(3)}} \right). \tag{5.5}$$

Аналогичный результат получается для случайно ориентированных в плоскости $x$-$y$ СП эллипсоидов.

Из-за слоистой кристаллической структуры в нормальном металлическом состоянии FeSe обладает сильной анизотропией: отношение проводимостей $\eta = \sigma_{zz}/\sigma_{xx} \approx 0.0025$. Для описания таких соединений с высокой анизотропией проводимости $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^1$ с диагональными компонентами $\sigma^m_{ii}$, следуя методу из работ [55; 56; 70], применяем координатное преобразование:

$$x = x^*, \quad y = \sqrt{\mu} y^*, \quad z = \sqrt{\eta} z^*, \tag{5.6}$$

где

$$\mu = \sigma^m_{yy}/\sigma^m_{xx}, \quad \eta = \sigma^m_{zz}/\sigma^m_{xx}, \tag{5.7}$$

с одновременной заменой проводимости на $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^1 = \sigma^m \tilde{\boldsymbol{I}} = \sigma^m_{xx} \tilde{\boldsymbol{I}}$ в уравнениях (5.2), (5.3). Это преобразование не меняет уравнение непрерывности для распределения электрического потенциала в матричной фазе 1 гетерогенной среды:

$$-\nabla \cdot \boldsymbol{j} = \sigma^m_{xx} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \sigma^m_{yy} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \sigma^m_{zz} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0. \tag{5.8}$$

Следовательно, распределение потенциала в исходном и преобразованном пространствах описывается одной функцией: $V(\boldsymbol{r})$. В результате этого преобразования главные полуоси СП включений изменяются по правилу:

$$a_i \to a_{i*} = a_i \sqrt{\sigma^m_{xx}/\sigma^m_{ii}}, \tag{5.9}$$

а тензоры $\tilde{\boldsymbol{R}}^{(j1)}$ и $\tilde{\boldsymbol{A}}^{(j)}$ заменяются на $\tilde{\boldsymbol{R}}^{(j1)}_*$ и $\tilde{\boldsymbol{A}}^{(j)}_*$, выражаемые уравнениями (5.3), (5.4) с учетом замены из (5.9). Если исходно СП домены не сферические, а эллипсоидальные с главными полуосями $a = a_1$, $b = \beta a_1$ и $c = \gamma a_1$, то после преобразования в изотропную среду эти домены сохраняют эллипсоидальную форму, но

изменяют главные полуоси до:

$$a_{1*} = a_1,\ a_{2*} = a_1\beta/\sqrt{\mu},\ a_{3*} = a_1\gamma/\sqrt{\eta}. \tag{5.10}$$

В нашем случае FeSe $\mu = 1$, так как $\sigma^m_{yy} = \sigma^m_{xx}$, и $1/\sqrt{\eta} \approx 20 \gg 1$. Следовательно, после преобразования предполагаем $a_{z*} \gg a_{x*}$,$a_{y*}$, но $a_{x*} \neq a_{y*}$ для вытянутых СП доменов, форма которых напоминает форму нематических доменов в FeSe. Тогда можно использовать упрощенные формулы (B4)-(B6) работы [70]:

$$A_{1*} \approx \frac{a_{2*}}{a_{1*}+a_{2*}} - \frac{a_{1*}a_{2*}}{2a^2_{3*}} \ln\frac{4a_{3*}/e}{a_{1*}+a_{2*}}, \tag{5.11}$$

$$A_{2*} \approx \frac{a_{1*}}{a_{1*}+a_{2*}} - \frac{a_{1*}a_{2*}}{2a^2_{3*}} \ln\frac{4a_{3*}/e}{a_{1*}+a_{2*}}, \tag{5.12}$$

$$A_{3*} \approx \frac{a_{1*}a_{2*}}{a^2_{3*}} \ln\frac{4a_{3*}/e}{a_{1*}+a_{2*}}. \tag{5.13}$$

Подставляя уравнения (5.11)-(5.13) в (5.5), применяя преобразование (5.10) и используя

$$\frac{1}{A^{(2)}_{1*}} + \frac{1}{A^{(3)}_{2*}} \approx \frac{a_{1*}+a_{2*}}{a_{2*}} + \frac{a_{1*}+a_{2*}}{a_{1*}} = \frac{(1+\beta)^2}{\beta}, \tag{5.14}$$

получаем:

$$\frac{\Delta\sigma_x}{\sigma_x} = \frac{\Delta\sigma_y}{\sigma_y} \approx \frac{\phi}{(1-\phi)}\frac{(1+\beta)^2}{2\beta}, \tag{5.15}$$

и

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\sigma_z}{\sigma_z} &\approx \frac{\phi}{1-\phi}\left(\frac{a_{1*}a_{2*}}{a^2_{3*}} \ln\frac{4a_{3*}/e}{a_{1*}+a_{2*}}\right)^{-1} \\ &= \frac{\phi}{1-\phi}\frac{\gamma^2}{\eta\beta}\left(\ln\frac{4}{e}\frac{\gamma/\sqrt{\eta}}{1+\beta}\right)^{-1}.\end{aligned} \tag{5.16}$$

Из уравнений (5.15) и (5.16) видно, что относительная избыточная проводимость анизотропна:

$$\frac{\Delta\sigma_z/\sigma_z}{\Delta\sigma_x/\sigma_x} \approx \frac{2\gamma^2}{\eta(1+\beta)^2}\left(\ln\frac{4}{e}\frac{\gamma/\sqrt{\eta}}{1+\beta}\right)^{-1}, \tag{5.17}$$

что может быть использовано для определения соотношения осей $\gamma = a_z/a_x$ из транспортных измерений, при условии известности другого соотношения осей $\beta = a_y/a_x$ СП доменов.

Уравнения (5.15) и (5.16) получены для вытянутых СП островков, равномерно распределенных вдоль двух основных внутриплоскостных направлений. Этот

результат аналогичен случаю случайно ориентированных вытянутых СП островков, который описывается взятием следа матрицы $\boldsymbol{R}^{(j1)}$ [106]. Очевидно, уравнения (5.15)-(5.17) инвариантны относительно перестановки внутриплоскостных координат $x \longleftrightarrow y$, что меняет $\beta \to 1/\beta$ и $\gamma \to \gamma/\beta^2$. Далее мы принимаем $\beta = a_y/a_x \geq 1$, что соответствует ориентации СП доменов вдоль $y$.

Сравним уравнения (5.15) и (5.16) с уравнением (5.1), полученным для сфероидальных СП островков при $\phi \ll 1$, когда применимо MGA. Для сфероидальных СП островков ($\beta = 1$) уравнения (5.15)-(5.17) и (5.1) дают одинаковый результат: $\Delta\sigma_x/\sigma_x \approx 2\phi$, $\Delta\sigma_z/\sigma_z \approx \gamma^2\phi/\left(\eta \ln[2\gamma/(e\sqrt{\eta})]\right)$. При $\beta \neq 1$ относительная избыточная проводимость $\Delta\sigma_x/\sigma_x$ в (5.15) больше, чем в (5.1) при том же $\phi$, в $(1+\beta)^2/(4\beta)$ раз, что существенно превышает единицу при $\beta - 1 \sim \beta$. Для $\beta \gg 1$ увеличение $\Delta\sigma_x/\sigma_x \approx \phi\beta/2 \propto \beta$, что имеет очевидную физическую интерпретацию: тонкие вытянутые СП включения случайной ориентации дают избыточную проводимость почти как сфероиды с наибольшим размером $a_y = \beta a_x$, но объемная доля $\phi$ в этом случае меньше в $a_x/a_y = \beta^{-1}$ раз. Однако $\Delta\sigma_z/\sigma_z$ уменьшается при $\beta \gg 1$ в $\beta^{-1}$ раз. Это также очевидно: увеличение $a_y$ не влияет на $\Delta\sigma_z$, но увеличивает объемную долю СП $\phi \propto \beta$. Следовательно, при том же $\phi$, $\Delta\sigma_z \propto \beta^{-1}$.

## 5.3 Эксперименты по измерению проводимости образцов селенида железа

В анализе экспериментальных данных в работах [55; 56] предполагалось, что $d \gtrsim \lambda$, но это условие нарушается, если СП домены не превышают размер нематических доменов. Типичная ширина нематических доменов составляет $d_n \sim 100$ нм, а их длина превышает $\lambda$, как показано в СТМ-исследованиях [116]. Хотя нематические домены в FeSe были непосредственно измерены методами СТМ/СТС [61; 116; 117] и нано-ARPES [62], нет доказательств совпадения СП- и нематических доменов в FeSe. Размер СП доменов в проводящей плоскости $x$-$y$ может быть измерен методами СТС или точечной спектроскопии, однако, насколько известно, такие эксперименты в FeSe не проводились, за исключением работы [69], где пространственное разрешение было недостаточным для изучения формы и размера СП доменов. Размер СП доменов вдоль оси $z$ может быть оценён по перколяции СП в образцах конечного размера, соответствующей возникновению нулевого сопротивления в тонких образцах FeSe. Аналогичный меха-

низм недавно предложен для объяснения анизотропного возникновения нулевого сопротивления в органических сверхпроводниках [53]. С другой стороны, форма СП доменов может быть оценена по анизотропии избыточной проводимости выше $T_c$ в сочетании с данными по диамагнитному отклику, аналогично работам [55; 56; 70]. Таким образом, комбинация этих данных помогает оценить размер СП доменов по всем направлениям и ответить на вопрос о совпадении СП- и нематических доменов.

Экспериментальные данные по избыточной проводимости выше $T_c$ и диамагнитному отклику в объемных образцах приведены на рис. 2-4 работы [55], и мы не воспроизводим их здесь. Тем не менее, в дальнейшем мы проведём повторный анализ этих данных, учтя ожидаемые нами размеры СП островков. Здесь же мы показываем измеренные кривые $R_{zz}(T)$ для тонких образцов, которые могут помочь оценить размер СП островков.

На рис. 2c работы [55] показаны результаты измерений $R_{xx}(T)$ и $R_{zz}(T)$ в микромостике толщиной $L_z^{(0)} \approx 200$ нм. Видно, что температура перехода в СП $T_c$, определенная по $R_{zz}(T)$, выше, чем по $R_{xx}(T)$. Аналогичная анизотропия $T_c$ была зарегистрирована в работе [71]. Ниже мы объясняем этот эффект, анализируем зависимость $T_c$ от толщины образца и предлагаем метод получения информации о СП доменах из этой зависимости.

На рис. 5.1 показана измеренная температурная зависимость нормированного сопротивления $R_{zz}(T)/R_{zz}(T = 15\text{ К})$ в нескольких образцах одинакового размера в плоскости $2 \times 2$ мкм$^2$, но разной толщины, указанной в легенде для каждой кривой. В прил. Г указаны подробности методики измерения и подготовки образцов. Температура нормирована на $T = 15$ К, потому что, во-первых, при $T > 15$ К ожидается пренебрежимо малая объемная доля СП доменов, и во-вторых, кривые $R_{zz}(T)/R_{zz}(T = 15\text{ К})$ при $T > 15$ К совпадают, как видно из рис. 5.1. Толщина микромостиков для более толстых образцов оценивается визуально по изображению микромостика FeSe (которое получено методом сканирующей ионной микроскопии), ориентированного вдоль межслоевой оси $c$, как показано на рис. 2b работы [55] или на рис. Г.1. Таким образом, для первого микромостика принимаем толщину $L_z^{(1)} \approx 300$ нм с погрешностью около 10%. Черная кривая на рис. 5.1 показывает $R_{zz}(T)/R_{zz}(T = 15\text{ К})$ для этого микромостика. Температура перехода в СП, соответствующая 50% падению сопротивления $R_{zz}(T)$, составляет $\approx 8.5$ К для этого образца, тогда как 90% падение $R_{zz}(T)$ происходит при $\approx 8$ К, что лишь незначительно выше $T_c$, определенной по внутриплоскостному сопротивлению

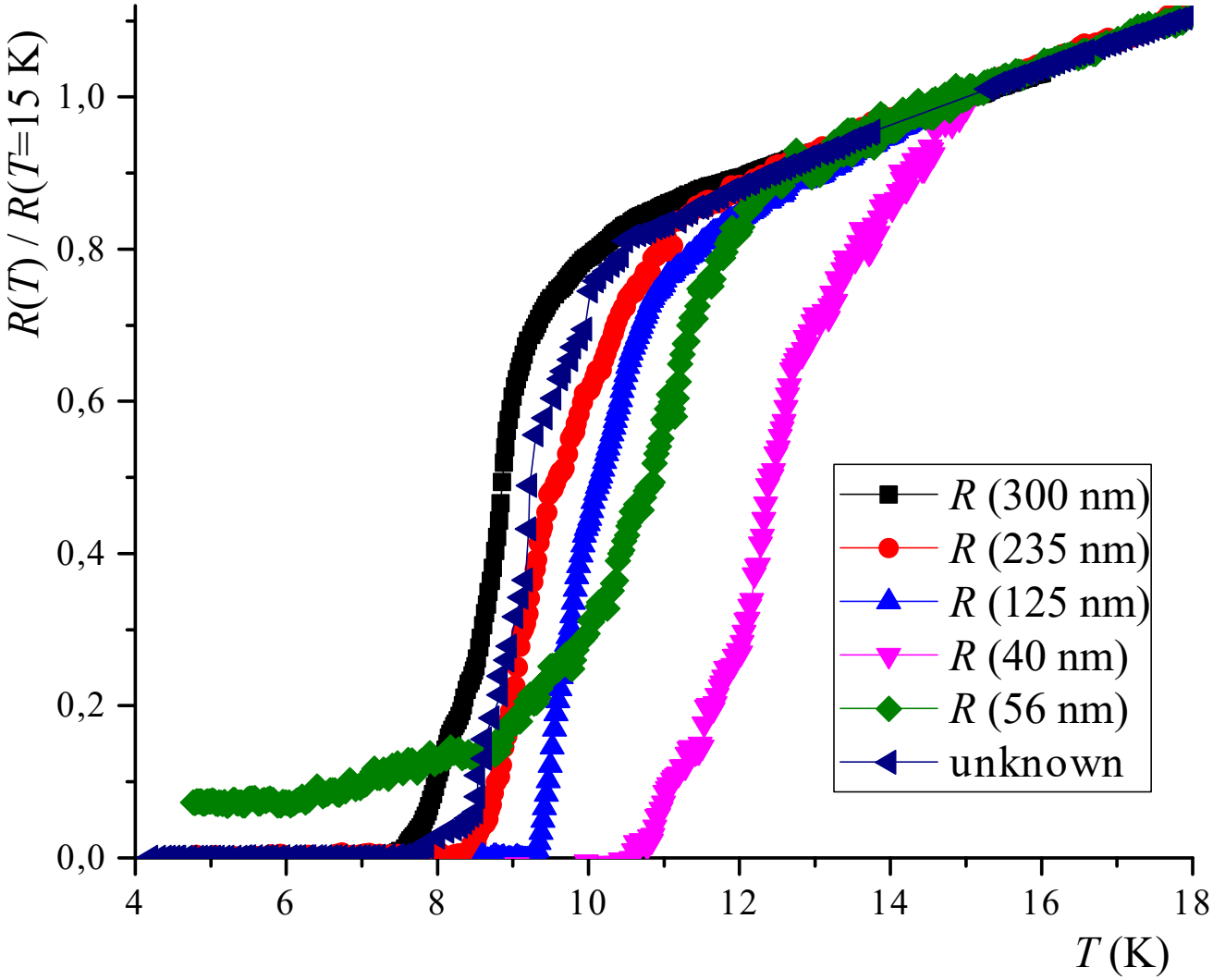



Рисунок 5.1 — Экспериментальная температурная зависимость нормированного сопротивления $R_{zz}(T)/R_{zz}(T = 15\text{ К})$ в нескольких образцах различной толщины, но одинакового размера $2 \times 2$ мкм$^2$ в плоскости.

$R_{xx}(T)$ или по $R_{zz}(T)$ в объемных образцах. Это значит, что $L_z^{(1)} \approx 300$ нм $\gg d_z$, то есть данный образец ведет себя почти как объемный при зарождении СП.

Внутриплоскостное сопротивление $R_{xx}(T)/R_{xx}(T = 15\text{К})$ измерялось только для более крупных образцов толщиной $\sim 1$ мкм, как на рис. 2a работы [55]. Оно близко к данным на рис. 2c работы [55] и, что важнее, к кривой $R_{zz}(T)/R_{zz}(T = 15\text{К})$ в микромостике толщиной $L_z^{(1)} \approx 300$ нм. Если нормированные сопротивления вдоль двух осей схожи, $R_{xx}(T)/R_{xx}(T = 15\text{К}) \approx R_{zz}(T)/R_{zz}(T = 15\text{К})$, из соображений симметрии можно заключить, что среднее соотношение осей СП доменов $\gamma = d_z/d_x \approx L_z/L_x$. Этот вывод подтверждается нашими расчетами перколяции для сфероидных СП доменов. Для образца FeSe это дает $\gamma \approx 0.15$.

Для более тонких образцов в эксперименте $T_c$, определенная по $R_{zz}(T)$, выше, тогда как $T_c$, определенная по $R_{xx}(T)$ в крупных образцах, почти не меняется. Для каждого из более тонких микромостиков $m$ толщина $L_z^{(m)}$ оценивалась по формуле:

$$L_z^{(m)} = L_z^{(1)} R_{zz}^{(m)}(T = 15\text{ К})/R_{zz}^{(1)}(T = 15\text{ К}), \quad (5.18)$$

поскольку для микромостиков одинаковой внутриплоскостной площади $2 \times 2$ мкм$^2$ измеренное межслоевое сопротивление пропорционально толщине микромостика $L_z$. К сожалению, этот метод оценки толщины микромостика $L_z$ имеет погрешность, возрастающую с уменьшением $L_z$, так как $L_z$ может слегка варьироваться по площади микромостика $2 \times 2$ мкм. Этот подход может занижать $L_z$ на 10–20%, особенно для самых тонких образцов. Поэтому для предварительных расчетов перколяции в следующем параграфе (см. рис. 5.2) мы принимаем $L_z = 50$ нм.

Из рис. 5.1 видно, что температура перехода в СП $T_c$ сильно возрастает при уменьшении толщины образца $L_z$: от $T_c \approx 8$ К при $L_z^{(1)} \approx 300$ нм до $T_c \approx 12$ К при $L_z \approx 40$ нм. Отметим, что $L_z \approx 40$ нм всё ещё значительно превышает внутриплоскостную длину когерентности СП $\xi_{0x} \approx 5$ нм $\gg \xi_{0z}$, поэтому поверхностные эффекты не должны играть существенной роли. Мы связываем эту анизотропию $T_c$ с неоднородным зарождением СП и различными порогами перколяции через СП домены в разных направлениях для очень тонких образцов, как описано в следующем параграфе.

## 5.4 Предварительные перколяционные расчеты

На рис. 5.2 показана рассчитанная вероятность $p$ перколяции тока вдоль внутриплоскостной оси $x$ и межслоевой оси $z$ через сфероидные СП домены как функция объемной доли СП фазы $\phi$ для двух различных высот доменов, $d_z = 20$ нм и $d_z = 5$ нм, в образце размером $2 \times 2 \times 0.2$ мкм$^3$, близком к нашим экспериментальным условиям. Соотношение осей $a_z/a_x = 0.62$ сфероидных СП доменов выбрано в соответствии с работой [56]. Хотя точные форма и размер доменов неизвестны, а соотношение осей $a_z/a_x = 0.62$ будет скорректировано в следующем разделе, из этих расчетов можно сделать несколько важных

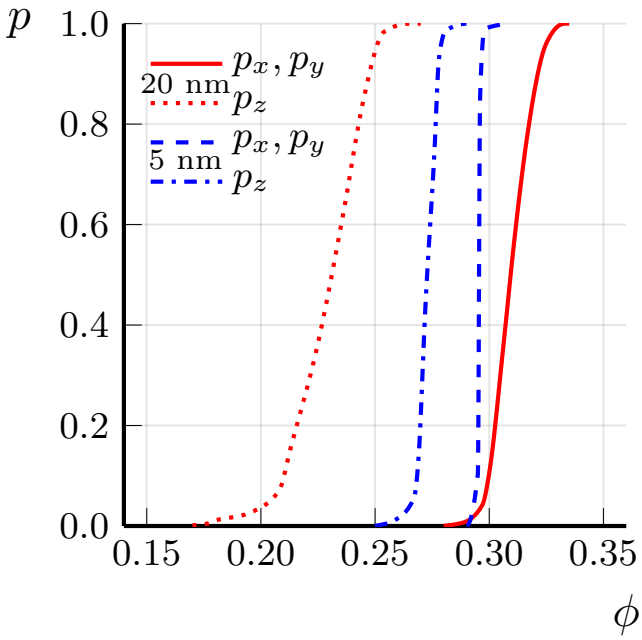



Рисунок 5.2 — Рассчитанная вероятность $p$ перколяции тока вдоль внутриплоскостной оси $x$ (сплошные и пунктирные кривые) и межслоевой оси $z$ (точечные и штрих-пунктирные кривые) через СП домены сфероидной формы с соотношением осей $a_z/a_x = 0.62$ как функция объемной доли СП фазы $\phi$ для двух различных высот доменов $d = d_z = 20$ нм (красные кривые) и 5 нм (синие кривые) в образце размером $2 \times 2 \times 0.2$ мкм$^3$.

выводов. Во-первых, вероятность перколяции вдоль наименьшего размера образца (толщины $z$) действительно значительно выше, чем вдоль других двух направлений, что объясняет наблюдаемую анизотропию температуры перехода $T_c$ в тонких микромостиках FeSe. Этот результат имеет простое объяснение: перколяция вдоль наименьшего размера образца (толщины) требует значительно меньшего числа СП доменов, чем вдоль наибольшего размера (длины), как проиллюстрировано на рис. 4.2. Во-вторых, эффект анизотропии $T_c$ сильно зависит от размера СП доменов $d_z$ по сравнению с толщиной образца $L_z$. Согласие с экспериментом лучше для большего размера доменов $d_z = 20$ нм, чем для меньшего $d_z = 5$ нм, что указывает на примерный средний размер СП доменов $d_z \sim 20$ нм. В-третьих, объемная доля СП доменов $\phi_c$, необходимая для перколяции тока в самом тонком образце, остается довольно высокой: $\phi_c \sim 0.2$. Из рис. 5.2 находим усредненный по образцу порог перколяции $\phi_c$ как соответствующий вероятности перколяции $p = 1/2$.

## 5.5 Теоретический анализ и обсуждение результатов главы

Объемная доля СП фазы $\phi_c \approx 0.2$, соответствующая порогу перколяции вдоль оси $z$ для самого тонкого образца на рис. 5.2, может быть оценочно сопоставлена с объёмной долей СП вблизи температуры перехода $T_c \approx 12$ К в этом образце. Эта оценка объёмной доли СП $\phi(T_c \approx 12\text{ К}) \approx 0.2$ значительно превышает значение $\phi(T = 12\text{ К}) < 10^{-2}$, указанное в работах [55; 56] на основе данных по диамагнитному отклику (см. рис. 4d работы [55]). Более тонкий образец, больший размер СП доменов или их вытянутая форма со случайной ориентацией вдоль $x$ или $y$ уменьшают $\phi_c$, но всё же сохраняют её достаточно большой. Отметим, что СП флуктуации могут только усиливать диамагнитный отклик, усугубляя это расхождение. Оно, вероятно, связано с предположением о размере СП доменов $d_x > \lambda$, сделанном при анализе экспериментальных данных по диамагнитному отклику в этих работах [55; 56]. В FeSe внутриплоскостная $\lambda(T = 0) \approx 400$ нм увеличивается до $\sim 650$ нм при $T \approx T_c = 8$ К, согласно измерениям $H_{c1}$ (см. рис. 6d работы [118]). Следовательно, если ширина СП доменов не превышает ширину нематических доменов $d_n \sim 200$ нм, то $d_x \lesssim 200$ нм $\ll \lambda$. Если предположить, что СП домены в FeSe расположены внутри нематических доменов и имеют аналогичную вытянутую форму длиной $d_y > \lambda$, то диамагнитный отклик от СП островков можно оценить, как вклад тонких СП пластин $\| \boldsymbol{B}$ шириной $d_x \lesssim 200$ нм $\ll \lambda$ и объёмной долей $\phi$ (см. уравнение (2.5) книги [51]):

$$\Delta\chi \approx \frac{\phi}{4\pi}\left[\frac{2\lambda}{d}\,\mathrm{th}\,\frac{d}{2\lambda} - 1\right]. \tag{5.19}$$

При $d \ll \lambda$ выражение упрощается:

$$\Delta\chi \approx -\frac{\phi}{4\pi}\frac{d^2}{12\lambda^2}. \tag{5.20}$$

Если длина СП домена $d_y < \lambda$, диамагнитный отклик можно оценить как вклад малых СП сфер с объёмной долей $\phi$ (см. уравнение (8.22) работы [51] и уравнение (17) работы [70]):

$$\Delta\chi \approx \frac{\phi d^2}{10\pi\lambda^2(1-n)}, \tag{5.21}$$

где размагничивающий фактор СП островков $n \ll 1$ мал из-за их сплюснутой формы, и множитель $(1-n)$ можно опустить. Видно, что уравнения (5.20) и (5.21) дают схожие результаты, отличающиеся лишь численным коэффициентом $\sim 1$.

Экспериментальные данные по диамагнитному отклику на рис. 4c работы [55] дают $\Delta\chi(T = 12\text{ K}) \approx 0.7 \cdot 10^{-2}/(4\pi)$. Предположение $d \gg \lambda$, неявно использованное в работе [55], означает, что вместо уравнений (5.19)-(5.21) связь между $\phi$ и $\Delta\chi$ даётся $\Delta\chi \approx -\phi/[4\pi(1-n)]$, что приводит к сильному занижению $\phi_1(T)$, как показано на рис. 4d работы [55]. Так, $\phi_1(T = 12\text{ K}) \approx 0.7 \cdot 10^{-2}$, что значительно меньше, чем $\phi(T = 12\text{ K}) \approx 0.2$ из порога СП перколяции вдоль оси $z$ для самого тонкого образца на рис. 5.1 и 5.2. Различие между $\phi(T)$ и $\phi_1(T)$ можно использовать для оценки размера СП доменов. Согласно уравнению (5.19), $\phi\,(T = 12\text{ K}) \approx 0.2$ и $4\pi\Delta\chi(T = 12\text{ K}) \approx 0.7 \cdot 10^{-2}$ дают оценку $d_x/\lambda \approx 0.65$. Для сфероидной формы доменов уравнение (5.21) даёт меньший диаметр $d_x/\lambda \approx 0.3$, что лучше согласуется с шириной нематических доменов $d_n \sim 200$ нм.

Отметим, что согласно теории БКШ (Бардина — Купера — Шриффера) [51] $\lambda(T)$ расходится при $T \to T_c$, однако измерения $H_{c1}$ дают конечное $\lambda \approx 800$ нм даже при $T = 9$ К [118]. Глубина проникновения $\lambda(T)$ плохо определена для СП доменов при $T > T_c$. Если для оценок взять $\lambda \approx 800$ нм, соответствующую измерениям $H_{c1}$ при $T = 9$ К [118], то получим $d_x \sim 0.3\lambda \sim 240$ нм. При $\lambda = \lambda(T_c) \approx 650$ нм [118] получаем $d_x \sim 200$ нм. Эта оценка $d_x$ немного превышает среднюю ширину нематических доменов $d_n \sim 100-200$ нм, но значительно меньше их длины. Неравенство $d_x > d_n$ для средней ширины доменов не очень удивительно, его можно объяснить: во-первых, наличием значительной доли широких СП- и нематических доменов шириной $d_n \gtrsim 200$ нм, которые из-за своего размера вносят основной вклад в диамагнитный отклик; во-вторых, вкладом редких СП кластеров из нескольких джозефсоновски связанных доменов; в-третьих, наличием диамагнитного отклика от СП флуктуаций.

Слабый диамагнитный отклик $\Delta\chi(T)$ малых СП доменов, описываемый уравнениями (5.19)-(5.21), корректирует оценку объёмной доли СП $\phi(T)$ в сторону увеличения. Следовательно, оценка соотношения осей $\gamma = a_z/a_x$ СП доменов также корректируется, до меньших значений по сравнению с $a_z/a_x \approx 0.62$ из работы [56]. Пренебрегая дающим слабую зависимость логарифмическим множителем в уравнении (5.16), получаем $\Delta\sigma_z/\sigma_z \propto \phi\gamma^2/\beta$. При фиксированном факторе $\Delta\sigma_z/\sigma_z$ получается $\gamma \propto \sqrt{\beta/\phi}$. Следовательно, увеличение оценки $\phi$ в $\sim 28$ раз, с $\phi(T = 12\text{ K}) \approx 0.7 \cdot 10^{-2}$ до 0.2, уменьшает $\gamma \propto 1/\sqrt{\phi}$ примерно в 5.3 раза до $\gamma = a_z/a_x \approx 0.12$ по сравнению с ранее предложенным значением [56]. Соответствующие расчёты перколяции для геометрии образцов, взятой в соответствии с экспериментом, и размера СП доменов $d_z \approx 20$ нм при $\gamma = 0.12$, показаны на рис.

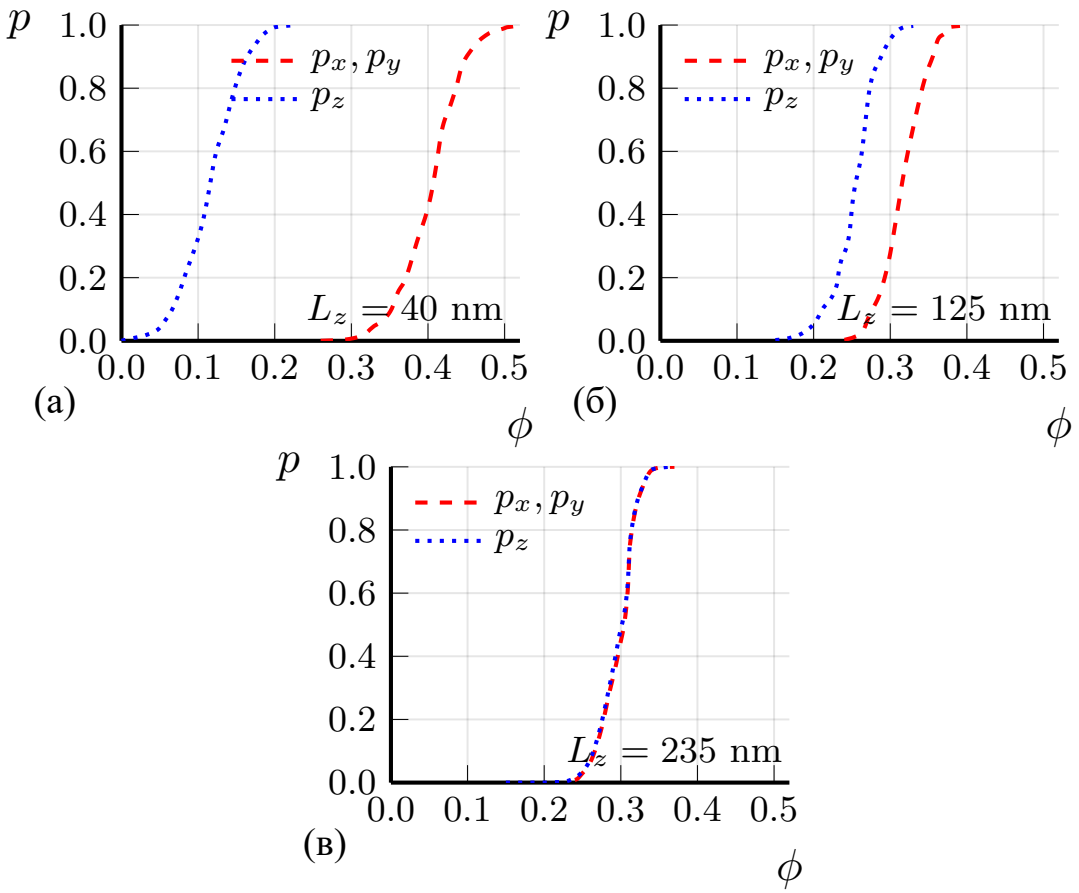



Рисунок 5.3 — Вероятность $p$ перколяции тока вдоль внутриплоскостной оси $x$ (красные пунктирные кривые) и межслоевой оси $z$ (синие точечные кривые) через СП домены сфероидной формы с соотношением осей $a_z/a_x = 0.12$ как функция объёмной доли СП фазы $\phi$ в образцах толщиной $L_z = 40$ нм (а), $L_z = 125$ нм (б) и $L_z = 235$ нм (в). Площадь образца в проводящей плоскости $x$-$y$ составляет $2 \times 2$ мкм$^2$, как в эксперименте. Высота доменов в расчётах $d_z = 20$ нм. Вероятность перколяции практически изотропна для образца толщиной $L_z = 235$ нм при $a_z/a_x = 0.12$.

5.3. Эти расчёты указывают на порог перколяции $\phi_c \approx 0.12$ вместо $\phi_c \approx 0.2$ для самого тонкого образца $L_z \approx 40$ нм, где $T_c \approx 12$ К определяется по $R_{zz}(T)$ (см. рис. 5.1). Следовательно, в FeSe $\phi(T = 12\text{ К}) \approx 0.12$. Это слегка корректирует оценку $\gamma \propto 1/\sqrt{\phi}$ до $\gamma = a_z/a_x \approx 0.15$. Соответствующие этим параметрам перколяционные расчёты ($\gamma \approx 0.15$, $d_z \approx 20$ нм) для образцов разных толщин, как в эксперименте, показаны на рис. 5.4. Результаты этих расчётов хорошо согласуются с экспериментальными данными по анизотропии $T_c$ для микромостиков FeSe, представленными на рис. 5.1. В частности, на рис. 5.4 $T_c$ практически изотропна для $L_z = L_z^{(1)} \approx 300$ нм, тогда как для меньших $L_z$ $T_c$ анизотропна и значительно

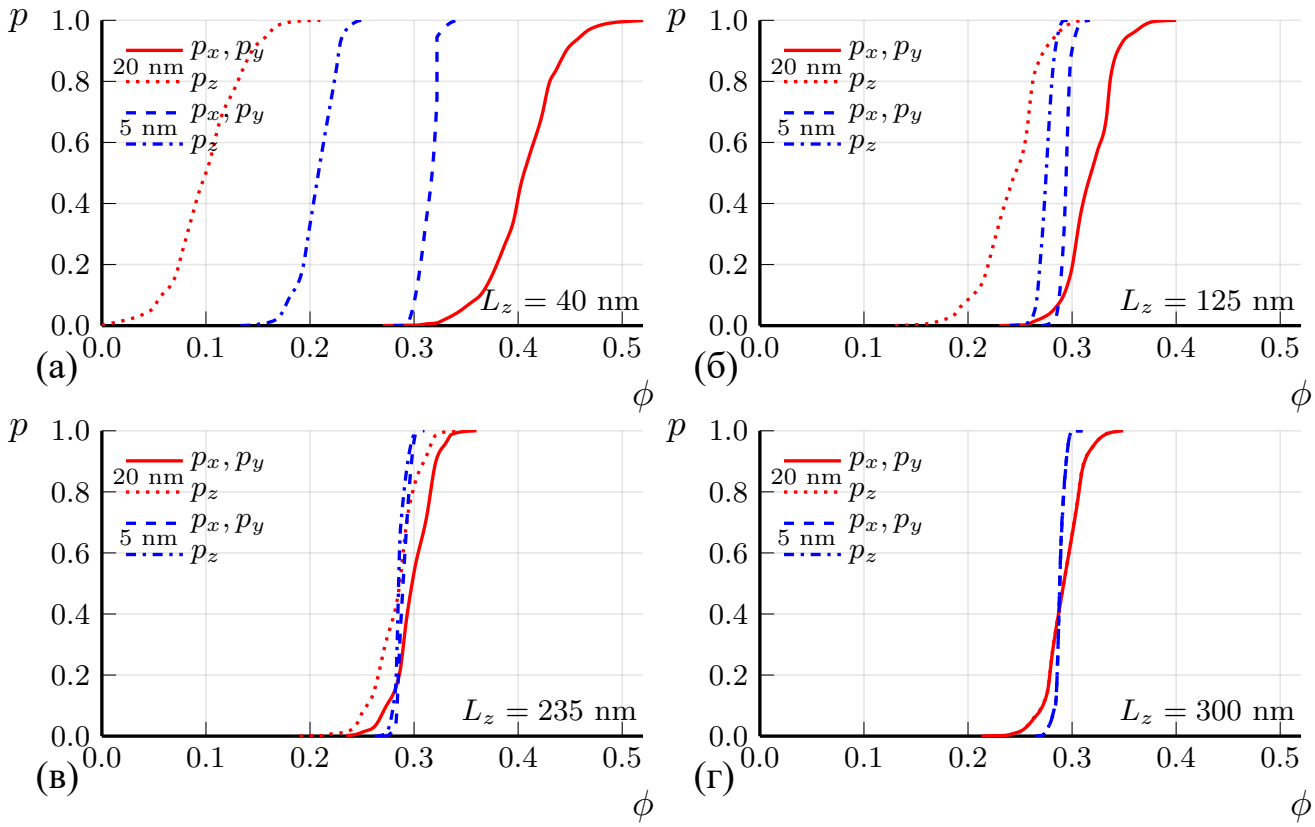



Рисунок 5.4 — Вероятность $p$ перколяции тока вдоль внутриплоскостной оси $x$ (красные пунктирные кривые) и межслоевой оси $z$ (синие точечные кривые) через СП домены сфероидной формы с соотношением осей $a_z/a_x = 0.15$ и высотой $d_z = 20$ нм как функция объёмной доли СП фазы $\phi$ в образце площадью $x$-$y$ $2 \times 2$ мкм$^2$, рассчитанная для четырёх толщин: $L_z = 40$ нм (а), $L_z = 125$ нм (б), $L_z = 235$ нм (в) и $L_z = 300$ нм (г). Вероятность перколяции изотропна для $L_z = 300$ нм.

выше при определении по кривой $R_{zz}(T)$ по сравнению с $R_{xx}(T)$, что согласуется с рис. 5.1.

Таким образом, наша модель СП доменов с $\gamma = a_z/a_x \approx 0.15$ и размером $d_z \approx 20$ нм теперь согласуется с имеющимися экспериментальными данными:

– по анизотропной избыточной проводимости выше $T_c$ в объёмных образцах [55; 56],
– по анизотропии падения сопротивления при СП переходе в тонких микромостиках FeSe (см. рис. 5.1),
– по диамагнитному отклику в FeSe выше $T_c$ [55].

Анизотропия перколяции тока и $T_c$ в тонких образцах крайне чувствительна к соотношению полуосей $\gamma = a_z/a_x$ СП доменов, что позволяет проводить их точные измерения. Действительно, для соотношения полуосей $\gamma = a_z/a_x = 0.12$, как на рис. 5.3, порог перколяции $\phi_c$ изотропен для толщины образца $L_z^{(2)} \approx 235$ нм,

но не для $L_z^{(1)} \approx 300$ нм, как на рис. 5.4 при слегка другом $\gamma = 0.15$. Это наблюдение указывает на новый точный метод определения усреднённых отношений размеров $d_x : d_y : d_z$ СП доменов в объёме образца, которые нельзя получить с помощью, например, СТМ или других методов, в которых информация берётся из поверхности образца. Если создать образцы малого размера, лишь в несколько раз большие, чем ожидаемый размер доменов, будет наблюдаться анизотропия температуры перехода $T_c$, как на рис. 5.1. Однако если отношения размеров образца $L_x : L_y : L_z$ совпадают со средними отношениями осей СП доменов $d_x : d_y : d_z$, эта анизотропия $T_c$ исчезает даже при малых размерах образца ($L_i \lesssim 10 d_i$), как для образца толщиной $L_z = 300$ нм и размером $L_x = L_y = 2$ мкм в нашем эксперименте — отношения размеров такого образца отражают геометрию СП доменов.

Наши экспериментальные данные (рис. 5.1) и перколяционные расчёты (рис. 5.4) указывают на значение отношения осей $\gamma = d_z/d_x \approx 0.15$ для СП доменов в FeSe. Это значение согласуется с результатами, полученными при сравнении измерений избыточной проводимости [55] и диамагнитного отклика при $T > T_c$ в объёмных образцах, при условии, что ширина СП доменов $d_x \sim 200$ нм сравнима с шириной нематических доменов $d_n$ в FeSe. Отметим, что соответствующая высота доменов $d_z = \gamma d_x \sim 30$ нм попадает в интервал 10 нм $< d_z <$ 40 нм, где, согласно нашим расчётам, анизотропия $T_c$ значительна для толщин образцов 40 нм $< L_z <$ 300 нм. Если СП домены не сфероидны и имеют вытянутую форму с $\beta = a_y/a_x > 1$, оценённое соотношение $a_z/a_x$ растёт $\propto \sqrt{\beta}$. Для $\beta = 5$ получаем $\gamma = a_z/a_x \approx 0.25$. Перколяционные расчёты могут быть выполнены и для этого случая, однако прямое экспериментальное исследование формы и размера СП доменов методом СТС позволило бы подтвердить наши полуфеноменологические предсказания их геометрии.

Применённые методы также полезны для многих других соединений с неоднородным зарождением сверхпроводимости. Например, в FeS пространственная неоднородность имеет значительно больший масштаб, чем в FeSe: размер доменов $d \approx 35$ мкм, что существенно больше глубины проникновения СП $\lambda$, был обнаружен с помощью ARPES [119]. Примечательно, что в FeS отсутствует как нематический фазовый переход в орторомбическую решётку (наблюдаемый в FeSe при $T_n \approx 90$ К с образованием доменной структуры), так и магнитное упорядочение, как в FeTe ниже точки Нееля $T_{AFM} \approx 75$ К. Вероятно, пространственная неоднородность в FeS возникает вследствие взаимодействия различных типов электронного упорядочения, аналогично ОМ.

## Заключение

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем.

1. Путём прямого расчёта коэффициентов разложения Ландау-Гинзбурга свободной энергии ВП для квазиодномерных металлов мы показали, что фазовый переход волна плотности — металл при низких температурах $T \ll T_{c0}$ обычно является переходом первого рода. Это даёт микроскопическое обоснование пространственной сегрегации фаз ВП/сверхпроводимость в масштабе $\gtrsim 1$ мкм, что подтверждается угловыми осцилляциями магнитосопротивления или индуцированной полем волной спиновой плотности, наблюдаемыми в $(TMTSF)_2PF_6$ [20] и $(TMTSF)_2ClO_4$ [24]. Мы показали, что первый род фазового перехода можно получить разными способами: интегрирование по волновым векторам в конечных пределах вместо часто используемого приближения бесконечных пределов либо же использование более реалистичного закона дисперсии вместо простейшего (добавка дополнительной гармоники и/или отход от линейного приближения) приводят к первому роду перехода. Мы построили фазовые диаграммы органических сверхпроводников $(TMTSF)_2PF_6$ и $(TMTSF)_2ClO_4$ в координатах антинестинговый параметр — температура и анионное упорядочение — температура.
2. Мы показали, что сценарий, в котором фазовый переход первого рода приводит к пространственному разделению фаз волны плотности и сверхпроводимости в органических сверхпроводниках, согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Мы оценили размер сверхпроводящих доменов $d$ в $(TMTSF)_2PF_6$ двумя различными методами, и наша оценка $d > 1$ мкм согласуется с различными транспортными измерениями, включая анизотропное возникновение нулевого сопротивления в тонких образцах [19; 20; 25], а также с угловыми осцилляциями магнитосопротивления и индуцированными магнитным полем спиновыми волнами плотности [20; 24].
3. Мы предложили новый метод определения усреднённых отношений размеров $d_x : d_y : d_z$ сверхпроводящих доменов в объёме образца из комбинации данных по диамагнитному отклику, данных по анизотропии падения сопротивления выше температуры сверхпроводящего перехода и

перколяционных расчётов для образца конечных размеров. Метод применим ко многим материалам, включая купратные и железосодержащие высокотемпературные сверхпроводники, органические металлы и другие соединения.

4. Мы уточнили оценки усреднённого отношения полуосей $a_z/a_x \approx 0.15$ и размера $d_x \approx 100 - 200$ нм сверхпроводящих доменов в FeSe при помощи предложенного нами метода, заново проанализировав имеющиеся в литературе экспериментальные данные по диамагнитному отклику и сопротивлению. Наши оценки согласуется как с комбинированными транспортными и диамагнитными экспериментами в объёмных образцах FeSe [55], а также с нашими измерениями $R_{zz}(T)$ в тонких образцах FeSe и соответствующими перколяционными расчётами.
5. Мы обобщили аналитические формулы для проводимости в гетерогенных анизотропных сверхпроводниках для случая удлинённых сверхпроводящих доменов с двумя перпендикулярными ориентациями и равными объёмными долями, что соответствует нематической доменной структуре в различных железосодержащих сверхпроводниках.

Благодарю моего научного руководителя Павла Дмитриевича Григорьева за поддержку, доброту и расширение кругозора. В своём трудолюбии он является для меня вдохновляющим примером. Благодарю моего друга Алика Сеидова, который мне посоветовал поступить в МИСИС, где я познакомился с научным руководителем и с любимой женой Олей, которую я благодарю за заботу и веру в меня.

## Список сокращений и условных обозначений

| | |
|---|---|
| (TMTSF) | тетраметил-тетраселено-фульвален, $C_{10}H_{12}Se_4$ |
| AMRO | угловые осцилляции магнитосопротивления |
| AO | анионное упорядочение |
| ARPES | фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением |
| DFT | теория функционала плотности |
| FISDW | индуцированная полем ВСП |
| MGA | приближение Максвелла-Гарнетта |
| SQUID | сверхпроводящий квантовый интерферометр/магнитометр |
| БКШ | теория Бардина — Купера — Шриффера |
| ВЗП/CDW | волна зарядовой плотности |
| ВП/DW | волна плотности |
| ВСП/SDW | волна спиновой плотности |
| ВТСП | высокотемпературная сверхпроводимость |
| ОМ | органический металл |
| СП | сверхпроводимость |
| СТМ | сканирующая туннельная микроскопия |
| СТС | сканирующая туннельная спектроскопия |
| ФП | фазовый переход |

## Список литературы


1. *Grüner*, *G.* Density Waves in Solids / G. Grüner. — Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program, 1994. — P. 259.
2. *Monceau*, *P.* Electronic crystals: An experimental overview / P. Monceau // Adv. Phys. — 2012. — Aug. — Vol. 61, no. 4. — P. 325—581.
3. Charge- and spin-density-wave superconductors / A. M. Gabovich [et al.] // Supercond. Sci. Technol. — 2001. — Mar. — Vol. 14, no. 4. — R1—R27.
4. *Gabovich*, *A. M.* Charge- and spin-density waves in existing superconductors: Competition between Cooper pairing and Peierls or excitonic instabilities / A. M. Gabovich, A. I. Voitenko, M. Ausloos // Phys. Rep. — 2002. — Sept. — Vol. 367, no. 6. — P. 583—709.
5. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $YBa_2Cu_3O_{6.67}$ / J. Chang [et al.] // Nature Phys. — 2012. — Oct. — Vol. 8, no. 12. — P. 871—876.
6. Momentum-Dependent Charge Correlations in $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ Superconductors Probed by Resonant X-Ray Scattering: Evidence for Three Competing Phases / S. Blanco-Canosa [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2013. — May. — Vol. 110, no. 18. — P. 187001.
7. Synchrotron x-ray scattering study of charge-density-wave order in $HgBa2CuO_{4+\delta}$ / W. Tabis [et al.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Oct. — Vol. 96, no. 13. — P. 134510.
8. Charge order and its connection with Fermi-liquid charge transport in a pristine high-$T_c$ cuprate / W. Tabis [et al.] // Nature Communications. — 2014. — Dec. — Vol. 5, no. 1. — P. 5875.
9. Charge ordering in the electron-doped superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ / E. H. da Silva Neto [et al.] // Science. — 2015. — Vol. 347, no. 6219. — P. 282—285.
10. Observation of two types of charge-density-wave orders in superconducting $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ / J.-J. Wen [et al.] // Nature Communications. — 2019. — July. — Vol. 10, no. 1. — P. 3269.
11. *Si*, *Q.* High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides / Q. Si, R. Yu, E. Abrahams // Nat Rev Mater. — 2016. — Mar. — Vol. 1, no. 4. — P. 16017.
12. Electronic structure and superconductivity of FeSe-related superconductors / X. Liu [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2015. — Apr. — Vol. 27, no. 18. — P. 183201.
13. *Lian*, *C.-S.* Unveiling Charge-Density Wave, Superconductivity, and Their Competitive Nature in Two-Dimensional $NbSe_2$ / C.-S. Lian, C. Si, W. Duan // Nano Lett. — 2018. — Apr. — Vol. 18, no. 5. — P. 2924—2929.
14. Using controlled disorder to probe the interplay between charge order and superconductivity in $NbSe_2$ / K. Cho [et al.] // Nat Commun. — 2018. — July. — Vol. 9, no. 1. — P. 2796.
15. *Ishiguro*, *T.* Organic Superconductors / T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito. — Springer Berlin Heidelberg, 1998.

16. The Physics of Organic Superconductors and Conductors / ed. by A. Lebed. — Springer Berlin Heidelberg, 2008.

17. *Lee*, *I. J.* Critical Field Enhancement near a Superconductor-Insulator Transition / I. J. Lee, P. M. Chaikin, M. J. Naughton // Phys. Rev. Lett. — 2002. — May. — Vol. 88, no. 20. — P. 207002.

18. Coexistence of superconductivity and spin density wave orderings in the organic superconductor $(TMTSF)_2PF_6$ / T. Vuletić [et al.] // Eur. Phys. J. B. — 2002. — Feb. — Vol. 25, no. 3. — P. 319—331.

19. Domain walls at the spin-density-wave endpoint of the organic superconductor $(TMTSF)_2PF_6$ under pressure / N. Kang [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Mar. — Vol. 81, no. 10. — 100509(R).

20. Coexistence of Spin Density Waves and Superconductivity in $(TMTSF)_2PF_6$ / A. Narayanan [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Apr. — Vol. 112, no. 14. — P. 146402.

21. Coexistence of Superconductivity and Antiferromagnetism Probed by Simultaneous Nuclear Magnetic Resonance and Electrical Transport in $(TMTSF)_2PF_6$ System / I. J. Lee [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2005. — May. — Vol. 94, no. 19. — P. 197001.

22. Anisotropy of the Upper Critical Field in $(TMTSF)_2PF_6$ / I. J. Lee [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1997. — May. — Vol. 78, no. 18. — P. 3555—3558.

23. Triplet Superconductivity in an Organic Superconductor Probed by NMR Knight Shift / I. J. Lee [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Dec. — Vol. 88, no. 1. — P. 017004.

24. Role of anion ordering in the coexistence of spin-density-wave and superconductivity in $(TMTSF)_2ClO_4$ / Y. A. Gerasimenko [et al.] // JETP Lett. — 2013. — June. — Vol. 97, no. 7. — P. 419—424.

25. Coexistence of superconductivity and spin-density wave in $(TMTSF)_2ClO_4$: Spatial structure of the two-phase state / Y. A. Gerasimenko [et al.] // Phys. Rev. B. — 2014. — Feb. — Vol. 89, no. 5. — P. 054518.

26. Crossover from impurity-controlled to granular superconductivity in $(TMTSF)_2ClO_4$ / S. Yonezawa [et al.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Jan. — Vol. 97, no. 1. — P. 014521.

27. Superconductivity in the charge-density-wave state of the organic metal α-$(BEDT\text{-}TTF)_2KHg(SCN)_4$ / D. Andres [et al.] // Phys. Rev. B. — 2005. — Nov. — Vol. 72, no. 17. — P. 174513.

28. Unusual competition of superconductivity and charge-density-wave state in a compressed topological kagome metal / F. H. Yu [et al.] // Nature Communications. — 2021. — June. — Vol. 12, no. 1. — P. 3645.

29. *Wang*, *Y.* Enhancement of superconductivity at the onset of charge-density-wave order in a metal / Y. Wang, A. V. Chubukov // Phys. Rev. B. — 2015. — Sept. — Vol. 92, issue 12. — P. 125108.

30. *Armitage*, *N. P.* Progress and perspectives on electron-doped cuprates / N. P. Armitage, P. Fournier, R. L. Greene // Rev. Mod. Phys. — 2010. — Sept. — Vol. 82, issue 3. — P. 2421—2487.

31. Correlation between Fermi surface transformations and superconductivity in the electron-doped high-$T_c$ superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ / T. Helm [et al.] // Phys. Rev. B. — 2015. — Sept. — Vol. 92, issue 9. — P. 094501.

32. Enhancement of Superconducting Transition Temperature due to the Strong Antiferromagnetic Spin Fluctuations in the Noncentrosymmetric Heavy-Fermion Superconductor $CeIrSi_3$: A $^{29}Si$ NMR Study under Pressure / H. Mukuda [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Mar. — Vol. 100, issue 10. — P. 107003.

33. Enhancement of superconductivity by pressure-induced critical ferromagnetic fluctuations in UCoGe / M. Manago [et al.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Jan. — Vol. 99, issue 2. — P. 020506.

34. Sixfold enhancement of superconductivity in a tunable electronic nematic system / C. Eckberg [et al.] // Nature Physics. — 2020. — Mar. — Vol. 16, no. 3. — P. 346—350.

35. Enhanced Superconducting Pairing Strength near a Pure Nematic Quantum Critical Point / K. Mukasa [et al.] // Phys. Rev. X. — 2023. — Mar. — Vol. 13, issue 1. — P. 011032.

36. *Tanaka*, *Y.* Microscopic theory of spin-triplet f-wave pairing in quasi-one-dimensional organic superconductors / Y. Tanaka, K. Kuroki // Phys. Rev. B. — 2004. — Aug. — Vol. 70, issue 6. — P. 060502.

37. *Gor'kov*, *L. P.* Nature of the superconducting state in the new phase in $(TMTSF)_2PF_6$ under pressure / L. P. Gor'kov, P. D. Grigoriev // Phys. Rev. B. — 2007. — Jan. — Vol. 75, no. 2. — 020507(R).

38. *Grigoriev*, *P. D.* Properties of superconductivity on a density wave background with small ungapped Fermi surface parts / P. D. Grigoriev // Phys. Rev. B. — 2008. — June. — Vol. 77, no. 22. — P. 224508.

39. Experimental evidence for Zeeman spin–orbit coupling in layered antiferromagnetic conductors / R. Ramazashvili [et al.] // npj Quantum Materials. — 2021. — Feb. — Vol. 6, no. 1. — P. 11.

40. *Naito*, *T.* Modern History of Organic Conductors: An Overview / T. Naito // Crystals. — 2021. — Vol. 11, no. 7.

41. *Yasuzuka*, *S.* Recent progress in high-pressure studies on organic conductors / S. Yasuzuka, K. Murata // Science and Technology of Advanced Materials. — 2009. — Vol. 10, no. 2. — P. 024307.

42. *Clay*, *R.* From charge- and spin-ordering to superconductivity in the organic charge-transfer solids / R. Clay, S. Mazumdar // Physics Reports. — 2019. — Vol. 788. — P. 1—89. — From charge- and spin-ordering to superconductivity in the organic charge-transfer solids.

43. *Itoi*, *M.* Pressure-Induced Superconductivity of the Quasi-One-Dimensional Organic Conductor $(TMTTF)_2TaF_6$ / M. Itoi, T. Nakamura, Y. Uwatoko // Materials. — 2022. — Vol. 15, no. 13.

44. *Kartsovnik*, *M. V.* High Magnetic Fields: A Tool for Studying Electronic Properties of Layered Organic Metals / M. V. Kartsovnik // Chem. Rev. — 2004. — Nov. — Vol. 104, no. 11. — P. 5737—5782.

45. *Brazovskii*, *S.* Electron selflocalization and superstructures in quasi one-dimensional dielectrics / S. Brazovskii, N. Kirova // Sov. Sci. Rev. A. — 1984. — Vol. 5. — P. 99—166.

46. *Su*, *W. P.* Theory of Polymers Having Broken Symmetry Ground States / W. P. Su, S. Kivelson, J. R. Schrieffer // Physics in One Dimension / ed. by J. Bernascony, T. Schneider. — Springer Berlin Heidelberg, 1981. — P. 201—211. — (Springer Series in Solid-State Sciences).

47. *Grigoriev*, *P. D.* Superconductivity on the density-wave background with soliton-wall structure / P. D. Grigoriev // Physica B. — 2009. — Mar. — Vol. 404, no. 3/4. — P. 513—516.

48. *Gor'kov*, *L. P.* Soliton phase near antiferromagnetic quantum critical point in Q1D conductors / L. P. Gor'kov, P. D. Grigoriev // Europhys. Lett. — 2005. — Aug. — Vol. 71, no. 3. — P. 425—430.

49. *Iguchi*, *I.* Diamagnetic activity above $T_c$ as a precursor to superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ thin films / I. Iguchi, T. Yamaguchi, A. Sugimoto // Nature. — 2001. — July. — Vol. 412, no. 6845. — P. 420—423.

50. Diamagnetic Precursor State in High-$T_c$ Oxide Superconductors near Optimal Doping Using Scanning Superconducting Quantum Interference Device Microscopy / A. Sugimoto [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2002. — May. — Vol. 41. — P. L497.

51. *Tinkham*, *M.* Introduction to superconductivity / M. Tinkham. — 2nd ed. — New York : McGraw-Hill, Inc., 1996. — (International series in pure and applied physics).

52. *Efros*, *A. L.* Physics and Geometry of Disorder: Percolation Theory / A. L. Efros. — Imported Pubn, 1987. — (Science for Everyone).

53. *Kochev*, *V. D.* Anisotropic zero-resistance onset in organic superconductors / V. D. Kochev, K. K. Kesharpu, P. D. Grigoriev // Phys. Rev. B. — 2021. — Jan. — Vol. 103, issue 1. — P. 014519.

54. *Kesharpu*, *K. K.* Evolution of Shape and Volume Fraction of Superconducting Domains with Temperature and Anion Disorder in $(TMTSF)_2ClO_4$ / K. K. Kesharpu, V. D. Kochev, P. D. Grigoriev // Crystals. — 2021. — Vol. 11, no. 1. — P. 72.

55. Gossamer high-temperature bulk superconductivity in FeSe / A. A. Sinchenko [et al.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Apr. — Vol. 95, no. 16. — P. 165120.

56. Anisotropic effect of appearing superconductivity on the electron transport in FeSe / P. D. Grigoriev [et al.] // JETP Lett. — 2017. — June. — Vol. 105, no. 12. — P. 786—791.

57. Inhomogeneous Superconductivity Onset in FeSe Studied by Transport Properties / P. D. Grigoriev [et al.] // Materials. — 2023. — Vol. 16, no. 5. — P. 1840.

58. Nanoscale superconducting-gap variations and lack of phase separation in optimally doped $BaFe_{1.86}Co_{0.14}As_2$ / F. Massee [et al.] // Phys. Rev. B. — 2009. — June. — Vol. 79, issue 22. — P. 220517.

59. Local Inhomogeneity and Filamentary Superconductivity in Pr-Doped $CaFe_2As_2$ / K. Gofryk [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Jan. — Vol. 112, no. 4. — P. 047005.

60. A strongly inhomogeneous superfluid in an iron-based superconductor / D. Cho [et al.] // Nature. — 2019. — July. — Vol. 571, no. 7766. — P. 541—545.

61. Suppression of Superconductivity by Twin Boundaries in FeSe / C.-L. Song [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Sept. — Vol. 109, issue 13. — P. 137004.

62. Revealing the single electron pocket of FeSe in a single orthorhombic domain / L. C. Rhodes [et al.] // Phys. Rev. B. — 2020. — June. — Vol. 101, issue 23. — P. 235128.

63. Direct imaging of the structural domains in the iron pnictides $A\mathrm{Fe_2As_2}$ ($A$ =Ca, Sr, Ba) / M. A. Tanatar [et al.] // Phys. Rev. B. — 2009. — May. — Vol. 79, issue 18. — P. 180508.

64. Direct visualization of phase separation between superconducting and nematic domains in Co-doped $\mathrm{CaFe_2As_2}$ close to a first-order phase transition / A. Fente [et al.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Jan. — Vol. 97, no. 1. — P. 014505.

65. Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor $\mathrm{Fe_{1.01}Se}$ / T. M. McQueen [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2009. — July. — Vol. 103, issue 5. — P. 057002.

66. Nematic state of the FeSe superconductor / S. Rößler [et al.] // Phys. Rev. B. — 2022. — Feb. — Vol. 105, issue 6. — P. 064505.

67. Relationship between Transport Anisotropy and Nematicity in FeSe / J. M. Bartlett [et al.] // Phys. Rev. X. — 2021. — May. — Vol. 11, issue 2. — P. 021038.

68. Nematic Electronic Structure in the ”Parent” State of the Iron-Based Superconductor $\mathrm{Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2}$ / T.-M. Chuang [et al.] // Science. — 2010. — Vol. 327, no. 5962. — P. 181—184.

69. Doubling of the critical temperature of FeSe observed in point contacts / Y. G. Naidyuk [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Apr. — Vol. 93, no. 14. — P. 144515.

70. Conductivity of anisotropic inhomogeneous superconductors above the critical temperature / S. S. Seidov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2018. — July. — Vol. 98, no. 1. — P. 014515.

71. Excess Conductivity of Anisotropic Inhomogeneous Superconductors Above the Critical Temperature / T. I. Mogilyuk [et al.] // Physics of the Solid State. — 2019. — Sept. — Vol. 61, no. 9. — P. 1549—1552.

72. Определение параметров неоднородной сверхпроводимости с помощью транспортных измерений / П. Д. Григорьев [и др.] // Физика конденсированных состояний: сборник тезисов III Международной конференции / под ред. Б. Б. Страумала. — Черноголовка, 2023. — С. 35.

73. *Kochev*, *V. D.* On the phase transition between superconductivity and charge/spin-density wave in organic metals / V. D. Kochev, S. S. Seidov, P. D. Grigoriev //. — VII International Conference on Quantum Technologies. Moscow, 2023.

74. Изучение параметров неоднородной сверхпроводимости с помощью транспортных измерений / П. Д. Григорьев [и др.] // Проблемы физики твердого тела и высоких давлений: тезисы XXII Всероссийской конференции. — Сочи, 2023. — С. 55—57.

75. *Кочев*, *В. Д.* Оценка размеров сверхпроводящих островов на фоне волны спиновой плотности в органических металлах / В. Д. Кочев, С. С. Сеидов, П. Д. Григорьев // Проблемы физики твердого тела и высоких давлений: тезисы XXII Всероссийской конференции. — Сочи, 2023. — С. 92—94.

76. *Григорьев*, *П. Д.* Фазовый переход между волной спиновой плотности и сверхпроводимостью в органических металлах / П. Д. Григорьев, В. Д. Кочев, С. С. Сеидов // Магнитные фазовые переходы: сборник трудов XV международного семинара, посвященного 300-летию Российской Академии Наук. — Махачкала, 2023. — С. 22—23.

77. *Кочев*, *В. Д.* О фазовом переходе между сверхпроводимостью и волной спиновой/зарядовой плотности в органических металлах / В. Д. Кочев, С. С. Сеидов, П. Д. Григорьев // XL международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка»: тезисы докладов. — Екатеринбург, 2024. — С. 78.

78. *Seidov*, *S. S.* First-order phase transition between superconducting and charge/spin density wave states causes their coexistence in organic metals / S. S. Seidov, V. D. Kochev, P. D. Grigoriev // Phys. Rev. B. — 2023. — Sept. — Vol. 108, issue 12. — P. 125123.

79. *Kochev*, *V. D.* On the Size of Superconducting Islands on the Density-Wave Background in Organic Metals / V. D. Kochev, S. S. Seidov, P. D. Grigoriev // Magnetochemistry. — 2023. — Vol. 9, no. 7. — P. 173.

80. *Bechgaard*, *K.* Synthesis of the organic conductor tetramethyltetraselenofulvalenium 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethanide (TMTSF–TCNQ) / K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1974. — Issue 22. — P. 937—938.

81. Quantum Hall transitions in $(TMTSF)_2PF_6$ / S. Valfells [et al.] // Phys. Rev. B. — 1996. — Dec. — Vol. 54, issue 23. — P. 16413—16416.

82. *Danner*, *G. M.* Critical imperfect nesting in $(TMTSF)_2PF_6$ / G. M. Danner, P. M. Chaikin, S. T. Hannahs // Phys. Rev. B. — 1996. — Feb. — Vol. 53, issue 5. — P. 2727—2731.

83. *Alemany*, *P.* Electronic structure and anion ordering in $(TMTSF)_2ClO_4$ and $(TMTSF)_2NO_3$: A first-principles study / P. Alemany, J.-P. Pouget, E. Canadell // Phys. Rev. B. — 2014. — Apr. — Vol. 89, issue 15. — P. 155124.

84. *Takahashi, T.* Observation of a magnetic state in the organic superconductor $(TMTSF)_2ClO_4$: influence of the cooling rate / Takahashi, T., Jérome, D., Bechgaard, K. // J. Physique Lett. — 1982. — Vol. 43, no. 15. — P. 565—573.

85. *Sengupta*, *K.* Spin-density-wave instabilities in the organic conductors $(TMTSF)_2ClO_4$: Role of anion ordering / K. Sengupta, N. Dupuis // Phys. Rev. B. — 2001. — Dec. — Vol. 65, issue 3. — P. 035108.

86. Anion ordering transition and Fermi surface electron–hole instabilities in the $(TMTSF)_2ClO_4$ and $(TMTSF)_2NO_3$ Bechgaard salts analyzed through the first-principles Lindhard response function / B. Guster [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020. — Dec. — Vol. 33, no. 8. — P. 085705.

87. *Aizawa*, *H.* Microscopic theory of the superconducting gap in the quasi-one-dimensional organic conductor $(TMTSF)_2ClO_4$: Model derivation and two-particle self-consistent analysis / H. Aizawa, K. Kuroki // Phys. Rev. B. — 2018. — Mar. — Vol. 97, issue 10. — P. 104507.

88. *Grigoriev*, *P. D.* Phase diagram and structure of the charge-density-wave state in a high magnetic field in quasi-one-dimensional materials: A mean-field approach / P. D. Grigoriev, D. S. Lyubshin // Phys. Rev. B. — 2005. — Nov. — Vol. 72, issue 19. — P. 195106.

89. *Horovitz*, *B.* Interchain coupling and the Peierls transition in linear-chain systems / B. Horovitz, H. Gutfreund, M. Weger // Phys. Rev. B. — 1975. — Oct. — Vol. 12, issue 8. — P. 3174—3185.

90. *McKenzie*, *R. H.* Microscopic theory of the pseudogap and Peierls transition in quasi-one-dimensional materials / R. H. McKenzie // Phys. Rev. B. — 1995. — Dec. — Vol. 52, issue 23. — P. 16428—16442.

91. *Sólyom*, *J.* Fundamentals of the Physics of Solids / J. Sólyom //. — Springer Berlin, 2010. — P. 346, 348, 353, 360.

92. Fermi surface electron–hole instability of the $(TMTSF)_2PF_6$ Bechgaard salt revealed by the first-principles Lindhard response function / B. Guster [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020. — May. — Vol. 32, no. 34. — P. 345701.

93. *Umantsev*, *A.* Field Theoretic Method in Phase Transformations / A. Umantsev. — Springer New York, 2012. — (Lecture Notes in Physics).

94. *Kalikmanov*, *V.* Nucleation Theory / V. Kalikmanov. — Springer Netherlands, 2012. — (Lecture Notes in Physics).

95. Low-Field Superconducting Phase of $(TMTSF)_2ClO_4$ / F. L. Pratt [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Mar. — Vol. 110, issue 10. — P. 107005.

96. *Rakhmanov*, *A. L.* Coexistence of Spin Density Wave and Metallic Phases Under Pressure / A. L. Rakhmanov, K. I. Kugel, A. O. Sboychakov // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2020. — Aug. — Vol. 33, no. 8. — P. 2405—2413.

97. Phase separation of antiferromagnetic ground states in systems with imperfect nesting / A. L. Rakhmanov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2013. — Feb. — Vol. 87, issue 7. — P. 075128.

98. *Rice*, *T. M.* Band-Structure Effects in Itinerant Antiferromagnetism / T. M. Rice // Phys. Rev. B. — 1970. — Nov. — Vol. 2, issue 9. — P. 3619—3630.

99. *Imry*, *Y.* On the statistical mechanics of coupled order parameters / Y. Imry // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1975. — Mar. — Vol. 8, no. 5. — P. 567.

100. *Watanabe*, *S.* Phase Transition in Coupled Order Parameter System / S. Watanabe, T. Usui // Progress of Theoretical Physics. — 1985. — June. — Vol. 73, no. 6. — P. 1305—1319.

101. *Ivanov*, *I. P.* General two-order-parameter Ginzburg-Landau model with quadratic and quartic interactions / I. P. Ivanov // Phys. Rev. E. — 2009. — Feb. — Vol. 79, issue 2. — P. 021116.

102. Structural and Electrical Properties of the Single-crystal Organic Semiconductor Tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF) / J. Kim [et al.] // Journal of the Korean Physical Society. — 2009. — July. — Vol. 55, no. 1. — P. 212—216.

103. *Oxtoby*, *D. W.* Nucleation of First-Order Phase Transitions / D. W. Oxtoby // Accounts of Chemical Research. — 1998. — Feb. — Vol. 31, no. 2. — P. 91—97.

104. *Karthika*, *S.* A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories / S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, P. Kalaichelvi // Crystal Growth & Design. — 2016. — Nov. — Vol. 16, no. 11. — P. 6663—6681.

105. *Кешарпу*, *К. К.* Зарождение сверхпроводимости в сильно анизотропных гетерогенных материалах : дис. … канд. физ.-мат. наук : 1.3.8 : защищена 14.06.2022 / Кешарпу К. К. — М., 2022. — 129 с. — URL: https://misis.ru/science/dissertations/2022/3613/.

106. *Torquato*, *S.* Random Heterogeneous Materials / S. Torquato. — Springer New York, 2002.

107. Imaging the granular structure of high-$T_c$ superconductivity in underdoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O8 + \delta$ / K. M. Lang [et al.] // Nature. — 2002. — Jan. — Vol. 415, no. 6870. — P. 412—416.

108. Imaging nanoscale Fermi-surface variations in an inhomogeneous superconductor / W. D. Wise [et al.] // Nature Phys. — 2009. — Jan. — Vol. 5, no. 3. — P. 213—216.

109. *Kresin*, *V.* Inhomogeneous superconductivity and the “pseudogap” state of novel superconductors / V. Kresin, Y. Ovchinnikov, S. Wolf // Phys. Rep. — 2006. — Sept. — Vol. 431, no. 5. — P. 231—259.

110. Inhomogeneity of charge-density-wave order and quenched disorder in a high-$T_c$ superconductor / G. Campi [et al.] // Nature. — 2015. — Sept. — Vol. 525, no. 7569. — P. 359—362.

111. *Kresin*, *V. Z.* Nano-based Josephson Tunneling Networks and High Temperature Superconductivity / V. Z. Kresin, Y. N. Ovchinnikov // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2021. — June. — Vol. 34, no. 6. — P. 1705—1708.

112. Anisotropic resistivity of $YBa_2Cu_4O_8$: Incoherent-to-metallic crossover in the out-of-plane transport / N. E. Hussey [et al.] // Phys. Rev. B. — 1997. — Nov. — Vol. 56, issue 18. — R11423—R11426.

113. The conductivity anisotropy of the quasi-two-dimensional organic metal $\beta$-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ / L. I. Buravov [et al.] // Sov. Phys. JETP. — 1986. — Dec. — Vol. 64, ?? — P. 1306.

114. Pseudogap and its critical point in the heavily doped $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ from $c$-axis resistivity measurements / M. A. Tanatar [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Oct. — Vol. 82, issue 13. — P. 134528.

115. *Larkin*, *A.* Theory of Fluctuations in Superconductors / A. Larkin, A. Varlamov. — Oxford U. Press, New York, 2005.

116. Observation of an electronic order along [110] direction in FeSe / K. Bu [et al.] // Nature Communications. — 2021. — Mar. — Vol. 12, no. 1. — P. 1385.

117. Evidence for Time-Reversal Symmetry Breaking of the Superconducting State near Twin-Boundary Interfaces in FeSe Revealed by Scanning Tunneling Spectroscopy / T. Watashige [et al.] // Phys. Rev. X. — 2015. — Aug. — Vol. 5, issue 3. — P. 031022.

118. Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide / M. Abdel-Hafiez [et al.] // Phys. Rev. B. — 2015. — Apr. — Vol. 91, issue 16. — P. 165109.

119. Electronic structure and spatial inhomogeneity of iron-based superconductor FeS / C. Wang [et al.] // Chinese Physics B. — 2020. — Apr. — Vol. 29, no. 4. — P. 047401.

120. Temperature and pressure dependencies of the crystal structure of the organic superconductor $(TMTSF)_2ClO_4$ / D. Le Pévelen [et al.] // The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems. — 2001. — Feb. — Vol. 19, no. 3. — P. 363—373.

121. Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe superconductors / D. Chareev [et al.] // CrystEngComm. — 2013. — Vol. 15, issue 10. — P. 1989—1993.

122. Interlayer tunnelling spectroscopy of the charge density wave state in $NbSe_3$ / Y. I. Latyshev [et al.] // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 2003. — Aug. — Vol. 36, no. 35. — P. 9323.

123. *Frolov*, *A. V.* House of Cards: Nuances of Fabricating Stable Stacked Junction Structures in Layered Crystals / A. V. Frolov, A. P. Orlov, A. A. Sinchenko // 2019 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). — 2019. — P. 138—141.

## Приложение А

## Вывод спектра $(TMTSF)_2ClO_4$, зависящего от анионного порядка

Для обоснования уравнения (1.5) заметим, что волновой вектор $\boldsymbol{Q}_{\mathrm{AO}}$ потенциала упорядочения анионов $V_{\mathrm{AO}}$ связывает электронные импульсы $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}_{\mathrm{AO}}$, аналогично CDW. Соответствующий гамильтониан и энергетический спектр задаются уравнениями (2.11)-(2.13) с заменой $\Delta \to V_{\mathrm{AO}}$ и $\boldsymbol{Q} \to \boldsymbol{Q}_{\mathrm{AO}}$. В результате новый спектр описывается уравнением (1.1) с

$$t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp) = \pm\sqrt{V_{\mathrm{AO}}^2 + 4t_b^2\cos^2(k_y b)} = \pm\sqrt{V_{\mathrm{AO}}^2 + 2t_b^2\left(1+\cos(2k_y b)\right)}, \tag{A.1}$$

что согласуется с уравнениями (A4) и (A5) работы [83]. При $V_{\mathrm{AO}}^2+2t_b^2 \gg 2t_b^2$ можно разложить квадратный корень в уравнении (A.1), что даёт

$$t_\perp(\boldsymbol{k}_\perp) \simeq \pm\left[\sqrt{V_{\mathrm{AO}}^2+2t_b^2} + \frac{t_b^2}{\sqrt{V_{\mathrm{AO}}^2+2t_b^2}}\cos(2k_y b)\right]. \tag{A.2}$$

Это совпадает с уравнением (1.5), где

$$\Delta_{\mathrm{AO}} = \sqrt{V_{\mathrm{AO}}^2+2t_b^2} \tag{A.3}$$

и

$$-2t_b' = t_b^2 \,/\, \sqrt{V_{\mathrm{AO}}^2+2t_b^2}. \tag{A.4}$$

Фактически, мы можем разложить уравнение (A.1) в ряд Фурье по $k_y$ и восстановить уравнение (1.5) в общем виде, получив

$$\Delta_{\mathrm{AO}} = \frac{4\sqrt{4+x^2}}{\pi} E[4/(4+x^2)]t_b, \tag{A.5}$$

$$-2t_b' = \frac{2\sqrt{4+x^2}}{3\pi}\left\{(2+x^2)E[4/(4+x^2)] - x^2K[4/(4+x^2)]\right\}t_b, \tag{A.6}$$

где $x = V_{\mathrm{AO}}/t_b$, $K(m)$ и $E(m)$ — полные эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно. Отношение коэффициента Фурье для следующей гармоники $\cos(4k_y b)$ к коэффициенту для гармоники $\cos 2k_y b$ равно

$$\frac{c_4}{c_2}(x) = -\frac{2}{5}\left[2+x^2 - \frac{3}{2+x^2\left(1-\frac{K[4/(4+x^2)]}{E[4/(4+x^2)]}\right)}\right], \tag{A.7}$$

что равно $-1/5$ при $x = 0$ и монотонно асимптотически стремится к нулю как $\propto 1/x^2$. Это обосновывает использование уравнения (1.5).

Величина анионного потенциала $V_{\mathrm{AO}}$, а также величина соответствующей ему энергии расщепления $\Delta_{\mathrm{AO}}$ в $(\mathrm{TMTSF})_2\mathrm{ClO}_4$ всё ещё обсуждаются. Ранние расчёты в модели расширенной зоны Хюккеля дают разницу в энергии между двумя независимыми молекулами TMTSF около $V_{\mathrm{AO}} \approx 100$ мэВ [120], но более поздние расчёты методом DFT предполагают меньшее значение полущели упорядочения анионов $\Delta_{\mathrm{AO}} \approx 14$ мэВ [83]. Для сравнения, оценки интегралов перескока в $(\mathrm{TMTSF})_2\mathrm{ClO}_4$ составляют [83] $t_a = 263$ мэВ и $t_b = 49$ мэВ.

## Приложение Б

## Регуляризация расходимости коэффициента $A_\infty$

Коэффициент $A_\infty$, дающийся уравнением (3.3), логарифмически расходится при суммировании по $\omega$. Эта расходимость возникает из-за члена $\operatorname{sgn}\omega/\omega$, вызванного неограниченным интегрированием по $k_x$. В реальной системе это интегрирование ограничено первой зоной Бриллюэна, в то время как суммирование следовало бы ограничить энергией Ферми. Таким обращом, расходящаяся часть суммы может быть регуляризована и выражена через температуру перехода DW $T_{c0}$, используя условие $A_\infty = 0$ при $T = T_c$.

Предположим, что при $t_b' = 0$ фазовый переход происходит при температуре $T_{c0}$, где $\Delta = 0$. Тогда из условия $A_\infty = 0$ следует, что

$$\frac{2T_{c0}}{\hbar v_F}\sum_\omega \left\langle \frac{\operatorname{sgn}\omega}{\omega}\right\rangle_{k_y} = \frac{4}{U}. \tag{Б.1}$$

Введение обрезания при $\omega \sim E_F$ даёт уравнение для $T_{c0}$:

$$\frac{U\nu_F}{2}\ln\frac{2e^\gamma E_F}{\pi T_{c0}} = 1, \tag{Б.2}$$

как в книге [91]. Здесь $\gamma \approx 0.577$ — постоянная Эйлера. Температура $T_{c0}$ также связана со значением щели $\Delta_0$ при $T = 0$ обычным выражением из БКШ $\Delta_0 \approx (\pi/e^\gamma)T_{c0}$.

Определение $T_{c0}$ позволяет регуляризовать расходимость. Мы вычитаем и добавляем расходящийся член в выражении для $A_\infty$:

$$\begin{aligned} A_\infty = &-\frac{2T}{\hbar v_F}\sum_\omega \left\langle \frac{\operatorname{sgn}\omega}{\omega + i\varepsilon_+(\boldsymbol{k})} - \frac{\operatorname{sgn}\omega}{\omega}\right\rangle_{k_y} \\ &- \frac{2T}{\hbar v_F}\sum_\omega \frac{\operatorname{sgn}\omega}{\omega} + \frac{4}{U}. \end{aligned} \tag{Б.3}$$

Первый член не расходится и выражается через дигамма-функцию. Для второго члена мы выполняем ту же регуляризацию, вводя обрезание, и находим:

$$\begin{aligned} -\frac{2T}{\hbar v_F}\sum_\omega \frac{\operatorname{sgn}\omega}{\omega} &= -\frac{2}{\pi\hbar v_F}\ln\frac{2\alpha E_F}{\pi T} \\ &= -\frac{2}{\pi\hbar v_F}\left(\ln\frac{2\alpha E_F}{\pi T_{c0}} + \ln\frac{T_{c0}}{T}\right) = -\frac{4}{U} - \frac{2}{\pi\hbar v_F}\ln\frac{T_{c0}}{T}. \end{aligned} \tag{Б.4}$$

Подставляя это обратно в $A_\infty$, мы окончательно получаем уравнение (3.4), которое больше не расходится.

## Приложение В

## Соотношение между длиной когерентности и градиентным членом разложения Ландау

Параметр порядка $\Delta_{\boldsymbol{Q}}$, определенный уравнением (2.5), имеет физический смысл энергетической щели ВП для случая идеального нестинга. Можно определить параметр порядка иным способом:

$$n_{\boldsymbol{Q}} = \frac{\Delta_{\boldsymbol{Q}}}{U}. \tag{B.1}$$

Такой параметр порядка физически имеет смысл электронной плотности $n_{\boldsymbol{Q}}$ при волновом векторе $\boldsymbol{Q}$. Она связана с внешним потенциалом $V_{\boldsymbol{Q}}$ при том же волновом векторе в гамильтониане: $\delta H = \delta F = -\sum_{\boldsymbol{Q}} n_{\boldsymbol{Q}} V_{\boldsymbol{Q}}$. Равновесное значение параметра порядка ВП $\Delta_{\boldsymbol{Q}} = U n_{\boldsymbol{Q}}$ в присутствии внешнего поля $V_{\boldsymbol{Q}}$ может быть получено из минимизации полной свободной энергии $F_{\text{total}} = F + \delta F$, где свободная энергия $F$ без внешнего поля задана уравнением (2.17) при $\Delta_{\boldsymbol{Q}} \to 0$:

$$\frac{\partial F_{\text{total}}}{\partial n_{\boldsymbol{Q}}} = -V_{\boldsymbol{Q}} + U\frac{\partial F}{\partial \Delta_{\boldsymbol{Q}}} = 0, \tag{B.2}$$

или

$$-V_{\boldsymbol{Q}} + U^2 n_{\boldsymbol{Q}} \left[ A\left(T, \boldsymbol{Q}\right) + B\left|\Delta_{\boldsymbol{Q}}\right|^2 + \ldots \right] = 0. \tag{B.3}$$

Следовательно, электронная восприимчивость непосредственно выше температуры ФП ВП $T_{\text{cDW}}$, где $\Delta_{\boldsymbol{Q}} = 0$, связана с коэффициентом $A\left(T, \boldsymbol{Q}\right) > 0$ разложения Ландау-Гинзбурга:

$$\chi\left(\boldsymbol{Q}\right) = \frac{n_{\boldsymbol{Q}}}{V_{\boldsymbol{Q}}} = \frac{1}{A\left(T, \boldsymbol{Q}\right) U^2}. \tag{B.4}$$

При температуре перехода ВП $T = T_{\text{cDW}}$ коэффициент $A\left(T, \boldsymbol{Q}\right) = 0$ для некоторого $\boldsymbol{Q}$. Следовательно, волновой вектор DW $\boldsymbol{Q}$ соответствует минимуму $A\left(T_{\text{cDW}}, \boldsymbol{Q}\right)$ или максимуму восприимчивости $\chi\left(\boldsymbol{Q}\right)$ в уравнении (B.4). Вблизи этого экстремума можно разложить уравнение (B.4) по отклонению $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}_0$ волнового вектора DW $\boldsymbol{Q}$ от его оптимального значения $\boldsymbol{Q}_0$:

$$\chi\left(\boldsymbol{Q}\right) = \frac{\chi\left(\boldsymbol{Q}_0\right)}{1 + \xi^2 \boldsymbol{q}^2}, \tag{B.5}$$

что дает метод оценки длины когерентности ВП $\xi$.

Ниже температуры ФП $T_{\mathrm{cDW}}$ уравнение (B.3) дает

$$\chi^{-1}(\boldsymbol{Q}) = U^2\left[A(T,\boldsymbol{Q}) + B|\Delta|^2 + C|\Delta|^4 + ..\right] \to \infty, \tag{B.6}$$

что соответствует конечному $\Delta_{\boldsymbol{Q}}$ при исчезающем $V_{\boldsymbol{Q}}$. Тем не менее, можно найти дифференциальную восприимчивость

$$\chi^{-1}(\boldsymbol{Q}) = \frac{\mathrm{d}V_{\boldsymbol{Q}}}{\mathrm{d}n_{\boldsymbol{Q}}} = \frac{\partial^2 F}{\partial n_{\boldsymbol{Q}}^2} = U^2\frac{\partial^2 F}{\partial \Delta_{\boldsymbol{Q}}^2}, \tag{B.7}$$

которая является обобщением уравнения (B.4).

## Приложение Г

## Методика измерения сопротивления микромостов селенида железа

Наш экспериментальный метод аналогичен описанному в работе [55]. Мы использовали высококачественные пластинчатые монокристаллы FeSe, выращенные в эвакуированных кварцевых ампулах при постоянном температурном градиенте с использованием техники флюса $AlCl_3$/KCl, как в работе [121]. Микромосты FeSe, показанные на рис. Г.1, были изготовлены методом сфокусированного ионного пучка (СИП), описанным в работах [122; 123], из отобранных монокристаллических образцов толщиной 2-4 мкм (см. рис. Г.1 и рис. 2(a) и (b) в работе [55]). Перед использованием метода СИП был нанесен золотой контактный слой с помощью лазерного напыления. Электрическое сопротивление измерялось в стандартной 4-зондовой конфигурации. Для улучшения теплообмена большинство структур было покрыто коллодием.

Известно, что СИП может повреждать образцы. Типичная толщина аморфного слоя, поврежденного ионами Ga в FeSe, составляет около 50 нм. Минимальное поперечное сечение наших структур составляет 500 × 500 нм, а представленный в статье размер 2×2 мкм значительно превышает ожидаемую глубину повре-

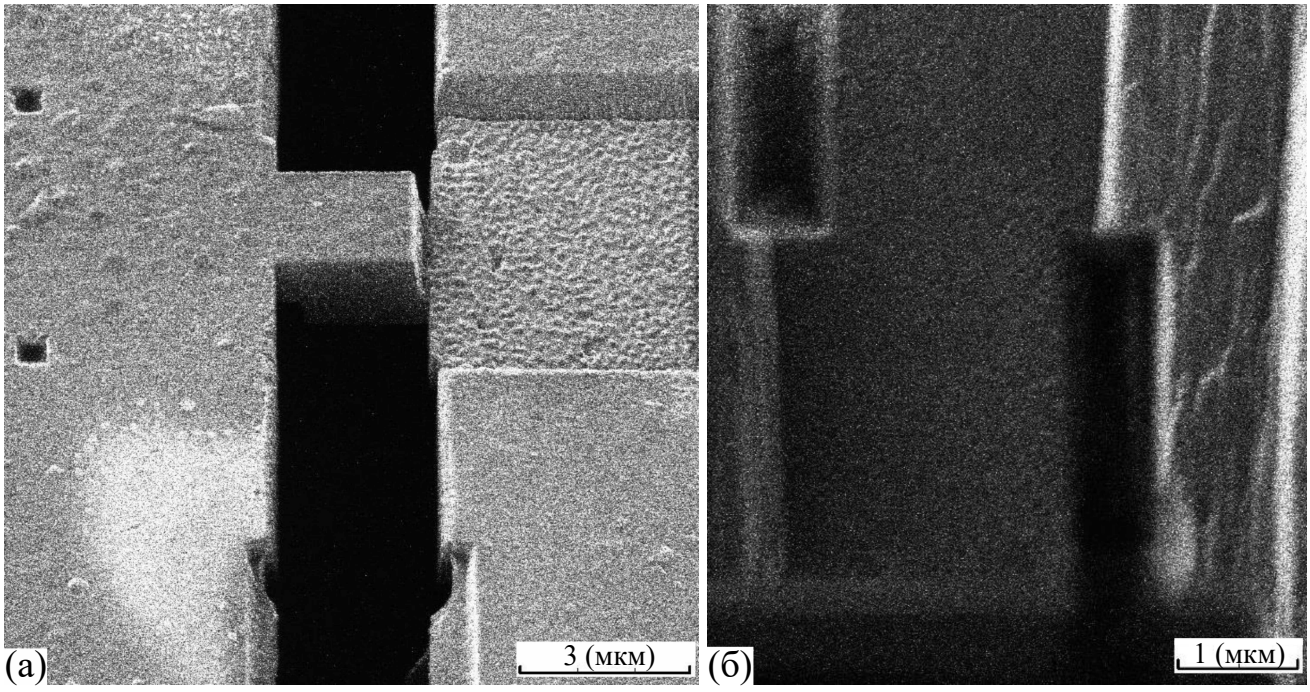



Рисунок Г.1 — Фотографии микромостов, использованных в нашем эксперименте, сделанные под двумя разными углами.

жденного слоя. Мы также оценили удельное сопротивление всех наших структур и не обнаружили существенного изменения транспортных свойств более тонких образцов, вызванного воздействием СИП.

Полученные тонкие микромосты могут трескаться при охлаждении, однако, трещины хорошо видны под СИП или в сканирующий электронный микроскоп [123]. Кроме того, повреждение образца при охлаждении или измерении легко обнаруживается по скачку сопротивления и анализу его транспортных свойств. Образцы с подобными дефектами исключались. Поскольку микромосты FeSe довольно хрупкие, мы охлаждали их с медленной равномерной скоростью около 2 К/мин. Скорость охлаждения неповрежденных образцов FeSe не влияет на их транспортные свойства.