02

Однощелевая сверхпроводимость селенидов $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ и $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$ по данным спектроскопии эффекта многократных андреевских отражений

© Т.Е. Кузьмичева[1], С.А. Кузьмичев[2,1], А.Д. Ильина[1], И.А. Никитченков[2,1], А.И. Шилов[1], Е.О. Рахманов[3,1], И.В. Морозов[3]

[1] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия
[2] Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
[3] Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: kuzmichevate@lebedev.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2025 г.
В окончательной редакции 6 марта 2025 г.
Принята к публикации 5 мая 2025 г.

Проведено систематическое исследование структуры сверхпроводящего параметра порядка селенидов железа $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ и $K_{0.8}Fe_{1.7}(S_{0.73}Se_{0.27})_2$ с критическими температурами $T_c \approx 27-31$ K. Методами спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений планарных контактов на микротрещине в соединениях обоих составов показана реализация однощелевой сверхпроводимости и объемная природа наблюдаемой сверхпроводящей щели, определена ее амплитуда и температурная зависимость. Показано, что характеристическое отношение $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 4.1-4.6$ практически одинаково для обоих соединений и указывает на сильную связь в электронных зонах.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, железосодержащие сверхпроводники, туннельная спектроскопия, сверхпроводящий параметр порядка.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60958.8HH-25

1. Введение

Железосодержащие сверхпроводники на основе селенидов щелочных металлов семейства $A_xFe_2Se_2$ (A — Na, K, Rb, Cs, Tl), открытые в 2010 г. [1], до сих пор остаются крайне мало изученными из-за ряда особенностей, сильно затрудняющих проведение экспериментов. Свойства материалов этого семейства чрезвычайно быстро деградируют в присутствии даже следовых количеств паров воды и кислорода из-за наличия атомов щелочного металла, интеркалирующих сверхпроводящие (СП) блоки FeSe. По этой причине процесс подготовки, монтажа образца и все стадии экспериментального процесса необходимо проводить в защитной атмосфере. Другой уникальной особенностью селенидов семейства $A_xFe_2Se_2$ является естественное фазовое расслоение. Возможное количество сосуществующих фаз и их структура в селенидах различных составов до сих пор дискутируется; при этом установлено, что основной объем кристалла занимает изолирующая антиферромагнитная (АФМ) фаза с кристаллической структурой $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ (т. н. 245-фаза), в которой вакансии железа образуют сверхструктуру с периодом $a^* \approx \sqrt{5}a$ (a — период решетки фазы 122). На границах АФМ-фазы формируются кристаллиты СП 122-фазы $A_xFe_2Se_2$ толщиной порядка $1-5\,\mu$m (в качестве обзора см. [2–5]). Обе фазы имеют слоистую кристаллическую структуру, состоящую из антифлюоритоподобных блоков FeSe, интеркалированных атомами щелочных металлов.

Сверхпроводимость реализуется в узком диапазоне валентностей железа 1.93–2.01 [6], при этом критическая температура СП-перехода меняется скачкообразно от $T_c^{\max} \approx 33$ K до нуля даже при малой вариации количества A или Fe [3]. Напротив, при изовалентном замещении (Se, S) сверхпроводимость системы постепенно подавляется, а T_c образует „полуколокол“ допирования [7,8].

В качестве еще одной особенности некоторых селенидов $A_xFe_2Se_2$, отличающей их от большинства железосодержащих сверхпроводников, можно отметить наличие единственной зоны, пересекающей уровень Ферми, и, как следствие, реализацию ниже T_c однощелевой сверхпроводимости. Исследования методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) показали, что из-за избыточного количества электронов на один атом Fe [9] на поверхности Ферми отдельных составов AFe_2Se_2 отсутствуют дырочные карманы вокруг Г-точки и наблюдаются только электронные карманы вокруг М-точки зоны Бриллюэна, слабо гофрированные вдоль k_z-направления [10–14]. Ниже T_c на этих листах поверхности Ферми открывается, по данным [14], единственная изотропная СП-щель с достаточно высоким характеристическим отношением $2\Delta(0)/k_B T_c = 7-9$.

В работах [10,11,13] для некоторых составов $A_xFe_2Se_2$ также был разрешен электронный карман малого фазового объема вокруг Г-точки [10–12], на котором в СП-состоянии открывалась вторая щель.

Также интересно отметить, что в кристалле близкого состава $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$, выращенном тем же методом, с помощью ФЭСУР наблюдалось значительное изменение остовных уровней и валентной зоны с температурой [15], нехарактерное для классических представлений.

Для теоретического объяснения особенностей купеpовского спаривания в железосодержащих сверхпроводниках были предложены модели на основе взаимодействия посредством спиновых (s^{+-}) [16] и орбитальных (s^{++}) флуктуаций [17]. Щелевая структура селенидов железа, не имеющих дырочного кармана в Г-точке, подробно рассмотрена в работах [18–20] в рамках s^{++}- и s^{+-}-моделей, а также с учетом орбитальной селективности в рамках s^{+-}-подхода [21,22].

Для исследованных в нашей работе селенидов калия с изовалентным замещением $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ и $K_{0.8}Fe_{1.7}(S_{0.27}Se_{0.73})_2$ топология поверхности Ферми и данные о наличии/отсутствии электронного кармана в Г-точке не были получены в литературе, поэтому вопрос количества зон на поверхности Ферми остается открытым. В целом, для селенидов семейства $A_xFe_2Se_2$ также практически отсутствуют прямые систематические исследования СП-щелевой структуры и ее эволюции при изменении состава и степени замещения.

В настоящей работе методами спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений (ЭНМАО) исследованы $I(V)$- и $dI(V)/dV$-характеристики туннельных контактов, созданных в образцах $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ и $K_{0.8}Fe_{1.7}(S_{0.27}Se_{0.73})_2$. На основе значительной статистики данных показано установление ниже T_c однощелевой сверхпроводимости, определена величина СП-щели $\Delta(0)$, ее характеристическое отношение $2\Delta(0)/k_BT_c$ и температурная зависимость. Показано сходство щелевой СП-структуры исследованных селенидов и реализация сильной связи в электронных зонах.

2. Детали эксперимента

Монокристаллы с номинальным составом $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_2Se_2$ и $K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$ были получены путем трехстадийного синтеза. Подготовка реакционной смеси для всех стадий, а также отбор кристаллов и их подготовка для проведения экспериментов проводилась в аргоновом перчаточном боксе с концентрацией кислорода и паров воды менее 0.1 ppm. На первом этапе для синтеза FeSe и $FeS_{0.25}Se_{0.75}$ реагенты в стехиометрическом соотношении растерли в ступке и поместили в вакуумированные кварцевые ампулы. Для синтеза FeSe ампулу нагрели в муфельной печи до 750 °C и выдержали в течение 48 h. Для получения $FeS_{0.25}Se_{0.75}$ ампулу нагрели в муфельной печи до 700 °C и выдержали в течение 24 h. На втором шаге получили прекурсоры составов $Na_{0.8}Fe_2Se_2$, $K_{0.8}Fe_2Se_2$ и $K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$, путем нагревания щелочного металла и порошков, синтезированных на первом этапе, в мольном соотношении 0.8 : 2. Нагревание проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 6 h при температуре 340, 380 и 400 °C для прекурсоров трех вышеуказанных составов соответственно. На заключительном этапе полученный продукт тщательно перетирали в агатовой ступке и для получения $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_2Se_2$ и $K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$ смешивали в необходимом соотношении. Кристаллы синтезировали из расплава собственных компонентов. Для этого навески помещали в алундовые тигли, которые затем изолировали в вакуумированных двойных кварцевых ампулах. Ампулы нагрели в печи до 1050 °C, выдержали в течение 10 h, после этого охладили до 750 °C [$(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_2Se_2$] или 730 °C [$K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$] со скоростью 6 °C/h и закаливали в воду.

Во всех случаях получили крупные пластинчатые монокристаллы прямоугольной формы с длиной стороны до 8 mm. Анализ микроструктуры полученных кристаллов был выполнен с помощью рентгеноспектрального микроанализа с энергодисперсионным детектором (INCA X-sight, Oxford Instruments), установленном на электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV. Количественный анализ спектров проводился с использованием программного обеспечения INCA (Oxford Instruments). Состав кристаллов был получен усреднением по 8–10 точкам для 5 кристаллов на основании перекрывания 95 % доверительных интервалов для всех элементов, и составил $(K_{0.82(2)}Na_{0.17(2)})_{0.89(3)}Fe_{1.69(2)}Se_{2.00(2)}$ (далее — KNFS) и $K_{0.78(7)}Fe_{1.70(4)}(Se_{0.73(3)}S_{0.27(2)})_2$ (KFSS).

На рис. 1 приведены температурные зависимости сопротивления образцов KNFS и KFSS, измеренные четырехточечным методом. При низких температурах СП-фаза шунтирует образец ($R = 0$). Критические температуры $T_c^{dR/dT}$, оцененные по положению максимума производных $dR(T)/dT$ (линии на нижних вставках к рис. 1), составляют примерно 30.3 K (ширина СП-перехода $\Delta T_c \approx 0.7$ K) для KNFS и 25.5 K ($\Delta T_c \approx 1.1$ K) для KFSS, а по данным измерений магнитной восприимчивости (верхние вставки к рис. 1, *a* и *b*) — $T_{c,\chi}^{\text{onset}} \approx 29.3$ и 24.5 K, соответственно.

Структура СП-параметра порядка была определена с помощью спектроскопии ЭНМАО. Этот эффект реализуется ниже T_c в т.н. „длинном“ контакте „сверхпроводник — тонкий нормальный металл — сверхпроводник“ (SnS) с отсутствием фазовой когерентности между СП-берегами (где диаметр контакта d превышает длину когерентности ξ_0, т.н. „длинный контакт“) [23–25]. В режиме высокой прозрачности nS-границ (барьерный параметр $Z < 0.3$) на вольт-амперной характеристике (ВАХ) SnS-контакта отсутствует сверхтоковая ветвь при смещении $eV = 0$, и возникает избыточный ток во всем диапазоне смещений eV по сравнению с ВАХ в нормальном состоянии [23,24]. При малых смещениях на ВАХ

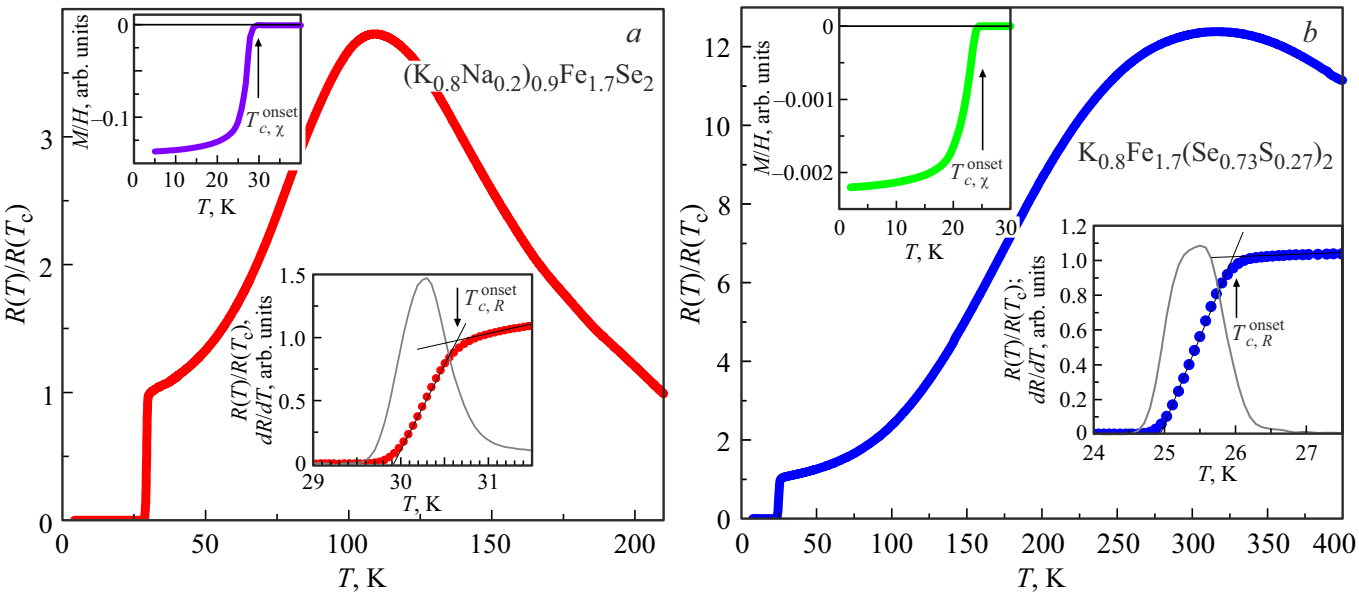

Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления образцов *a*) $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ и *b*) $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$. На нижних вставках показаны детали СП-переходов (кружки) и соответствующие производные dR/dT (линии). Критические температуры составляют для $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ — $T_{c,R}^{onset} \approx 31.7$ K, $T_c^{dR/dT} \approx 31.2$ K; для $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$ — $T_{c,R}^{onset} \approx 27.4$ K, $T_c^{dR/dT} \approx 26.9$ K. На верхних вставках приведены зависимости магнитной восприимчивости от температуры. Соответствующие критические температуры $T_{c,\chi}^{onset} \approx 29.3$ K для $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$, $T_{c,\chi}^{onset} \approx 24.5$ K для $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$.

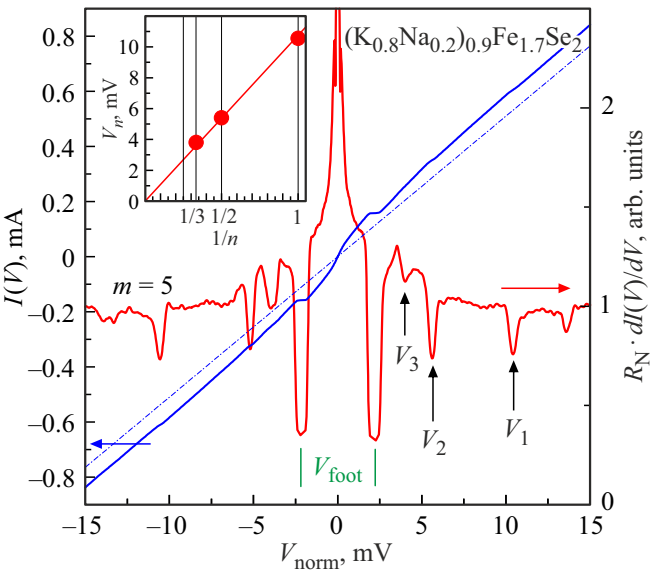

Рис. 2. ВАХ (левая вертикальная ось, линия синего цвета) и $dI(V)/dV$-спектр (правая ось, линия красного цвета) стопки SnS-андреевских контактов ($m = 5$), полученные при $T = 4.2$ K в кристалле $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$. Штрих-пунктирная линия — соответствующая омическая зависимость. Стрелками отмечены положения V_n андреевских субгармоник $n = 1, 2, 3$ порядка от СП-щели $2\Delta(0) \approx 11$ meV, вертикальными штрихами зеленого цвета — положение „пьедестала“ V_{foot}. На вставке показана зависимость смещений особенностей СГС V_n от их обратного номера $1/n$.

наблюдается область повышенного, однако конечного наклона (т. н. „пьедестал“), внутри которой количество андреевских отражений ограничивается характерным временем неупругого рассеяния. Начало „пьедестала“ сопровождается резким изменением наклона ВАХ при $eV \to 0$ и может вызывать появление минимума при $V = V_{foot}$ на соответствующем $dI(V)/dV$-спектре [15]. В отличие от минимумов СГС V_n, смещение V_{foot} не определяет напрямую амплитуду СП-щели: V_{foot} зависит от отношения l/d конкретного контакта (l — характерная длина неупругого рассеяния) и по порядку величины близко к $V_{foot} \approx V_1 \cdot d/l$, согласно формализму [24,25].

Амплитуда микроскопического СП-параметра порядка $\Delta(T)$ напрямую определяет положения субгармонической щелевой структуры (СГС) — серии минимумов $dI(V)/dV$ при смещениях $|eV_n(T)| = 2\Delta(T)/n$, где $n = 1, 2, \ldots$ — при любых температурах вплоть до T_c [23,24]. Число n^* наблюдаемых минимумов СГС для планарного контакта (в случае $Z = 0$ и нулевом параметре размытия) примерно соответствует отношению $n^* \approx lc/dc$ (обе величины взяты вдоль c-направления) [23–26] и уменьшается с увеличением Z и усилением неупругого рассеяния.

Для создания SnS-контактов в кристаллах ферроселенидов использовалась планарная механически регулируемая модификация [27] техники „контакт на микротрещине“ [28], разработанная применительно к образцам слоистых соединений. Конфигурация эксперимента и типы получаемых туннельных структур, преимущества и недостатки метода подробно описаны в обзоре [27]. Пря-

моугольный образец размером около $3 \times 1.5 \times 0.2\,\mathrm{mm}^3$ монтируется на П-образный столик по 4-точечной схеме с кристаллографической ab-плоскостью, ориентированной параллельно столику, и охлаждается до $T = 4.2\,\mathrm{K}$. При прецизионном изгибе столика в образце образуется микротрещина, выполняющая роль туннельного барьера между двумя массивными СП-берегами. Получаемый туннельный режим контролируется в реальном времени на основе вида ВАХ. Поскольку средняя ширина СП-кристаллитов в ферроселенидах ($\sim 1\,\mu\mathrm{m}$) много больше оцениваемого размера туннельных контактов ($d \approx 10-50\,\mathrm{nm}$), то становится возможным прохождение микротрещины внутри СП-области; в этом случае для исследованных селенидов наиболее характерно образование SnS-контактов в режиме ЭНМАО высокой прозрачности.

Известно, что на сколах любых слоистых соединений образуются ступеньки и террасы. В процессе эксперимента берега контакта не разводятся на значительное расстояние, что предотвращает проникновение примесей и деградацию криогенных сколов. Трещина остается в объеме образца, а туннельный контакт реализуется посредством касания террас. Таким образом, через получаемый планарный контакт измерительный ток всегда идет вдоль c-направления кристаллической решетки. При тонкой механической регулировке изгиба столика возможно получение контактов с разной площадью в ab-плоскости и нормальным сопротивлением R_N (при $eV \gg 2\Delta(0)$). Наблюдаемые объемные энергетические характеристики СП-подсистемы, очевидно, не должны зависеть от R_N, которое для контактов на микротрещине является случайной величиной.

Помимо одиночных SnS-контактов, для используемой техники характерно образование на ступеньках-и-террасах криогенных сколов слоистых материалов стопочных SnSn-. . .-S-структур, состоящих из SnS-контактов с почти одинаковым R_N. В случае получения такой стопки из m контактов (где m — целое число), положение любых особенностей, определяемое объемными энергетическими параметрами сверхпроводника, будет увеличено в m раз по сравнению с таковыми для одиночного SnS-контакта: $|eV_n(T)| = 2m\Delta(T)/n$. Число m контактов в стопке может быть однозначно определено путем набора статистики и сравнения $\mathrm{d}I(V)/\mathrm{d}V$-спектров стопок с различным, однако небольшим (обычно $m < 20$) числом контактов (например, согласно процедуре, описанной в приложении к [29]). Для ВАХ и $\mathrm{d}I(V)/\mathrm{d}V$-спектров, приведенных в работе, ось смещений разделена на соответствующее m: $V_\mathrm{norm} = V/m$. Как было показано ранее [27,29], доля объемных эффектов в стопочной структуре увеличивается, а вклад поверхностных — уменьшается с ростом m, что способствует получению более качественных $\mathrm{d}I(V)/\mathrm{d}V$-спектров.

Подытоживая, отметим, что метод ЭНМАО-спектроскопии, реализованный в планарных механически регулируемых SnS-контактах на микротрещине и стопочных SnSn-. . .-S-структурах, обеспечивает прямое локальное измерение СП-параметра порядка и его температурной зависимости. С помощью тонкой настройки микротрещины возможно получение десятков SnS- и SnSn-. . .-S-структур с различным R_N в пересчете на один контакт, что способствует набору статистики данных и проверке их воспроизводимости.

3. Результаты

На рис. 2 приведены ВАХ и $\mathrm{d}I(V)/\mathrm{d}V$-спектр стопочного SnS-контакта ($m = 5$) в кристалле KNFS, измеренные при $T = 4.2\,\mathrm{K}$. Приведенная ВАХ измерена в двух направлениях с использованием источника тока, практически симметрична относительно $eV = 0$, не содержит сверхтоковой ветви и гистерезисов. На ВАХ хорошо виден избыточный ток относительно омической зависимости во всем диапазоне смещений eV и область повышенного наклона при малых смещениях („пьедестал“), что указывает на реализацию режима ЭНМАО высокой прозрачности в соответствии со всеми имеющимися теоретическими представлениями [23–26]. На спектре динамической проводимости хорошо видны минимумы при смещениях $|V_1| \approx 10.5\,\mathrm{mV}$, $|V_2| \approx 5.5\,\mathrm{mV}$ и $|V_3| \approx 3.8\,\mathrm{mV}$. Эти особенности могут быть интерпретированы как субгармоники $n = 1$, 2, 3 порядка, по-

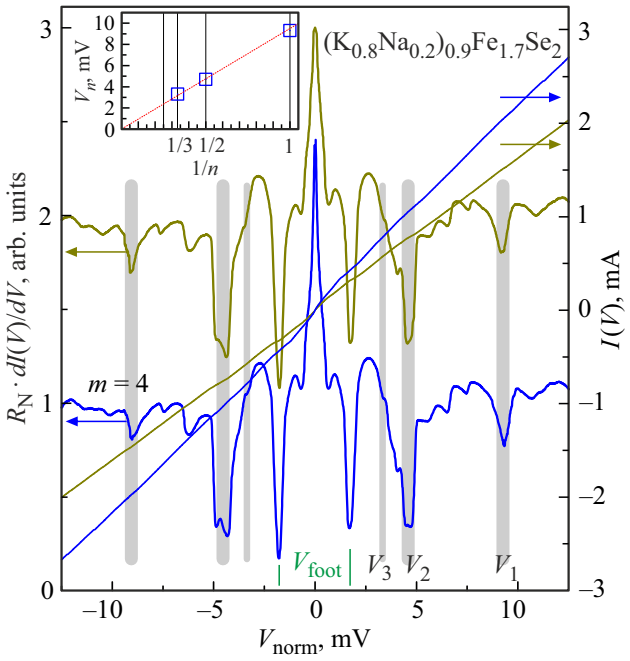

Рис. 3. ВАХ (левая вертикальная ось) и $\mathrm{d}I(V)/\mathrm{d}V$-спектры (правая ось) стопочных SnS-андреевских контактов ($m = 4$), полученных при $T = 4.2\,\mathrm{K}$ в одном и том же кристалле $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$. Локальная критическая температура контактов $T_c^\mathrm{local} \approx 25\,\mathrm{K}$. Серыми вертикальными линиями отмечены положения V_n андреевских субгармоник $n = 1$, 2, 3 порядка от СП-щели $2\Delta(0) \approx 9.5\,\mathrm{meV}$, зелеными штрихами — начало „пьедестала“ V_foot. На вставке показана зависимость смещений особенностей СГС V_n от их обратного номера $1/n$.

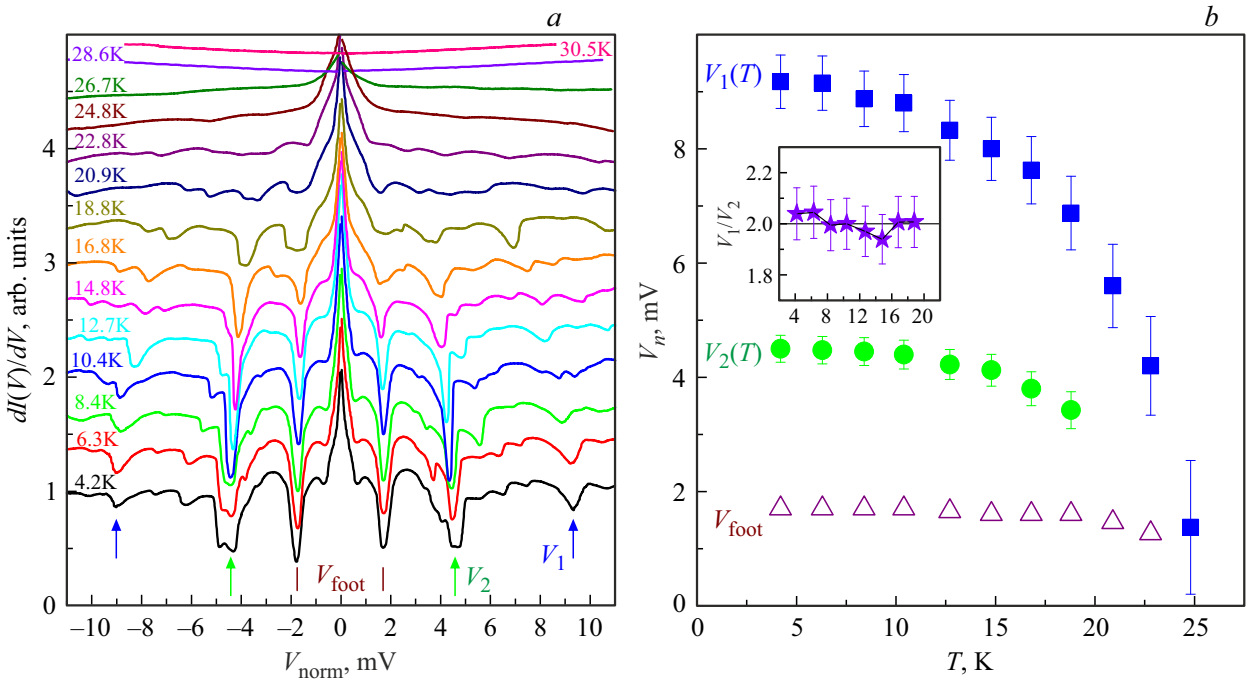

Рис. 4. *a*) Спектр динамической проводимости SnS-андреевского контакта, созданного в образце $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ (представленного на рис. 3 синим цветом), измеренный при температурах $4.2 \le T \le 30.5$ K в СП и нормальном состоянии. Спектры вручную сдвинуты по вертикали для удобства рассмотрения. Стрелками при $T = 4.2$ K отмечено положение $n = 1$, 2 андреевских минимумов от СП-параметра порядка $2\Delta(0) \approx 9.5$ meV. *b*) Зависимость положений андреевских гармоник V_1 (квадраты), V_2 (кружки) от температуры по данным (*a*). Для сравнения треугольниками показано температурное поведение особенности при $V_{foot}(0) \approx 1.8$ mV, не относящейся к СГС и интерпретированной как начало „пьедестала“.

скольку их положение практически линейно зависит от соответствующего обратного номера $1/n$, как показано на вставке к рис. 2. В среднем наблюдаемая СГС определяет амплитуду СП-щели $2\Delta(0) \approx 11$ meV. Интенсивные минимумы при малых смещениях $|V| \approx 2.2$ mV $= V_{foot}$ соответствуют резкой смене наклона ВАХ (начало „пьедестала“) и не являются субгармоникой какого-либо порядка от той же СП-щели, а также не могут быть интерпретированы как начало второй СГС ($n = 1$) от гипотетической малой СП-щели по причинам, обсуждаемым ниже. При больших смещениях, $|V| = 13-14$ mV, на спектре наблюдается внещелевая тонкая структура, предположительно, вызванная резонансным взаимодействием электронов в процессе ЭНМАО с характерной бозонной модой, схожая с наблюдаемой ранее в железосодержащих сверхпроводниках других семейств [29,30]. Эта структура требует дополнительного тщательного исследования.

ВАХ и $dI(V)/dV$-спектры SnS-структур ($m = 4$), полученные в одном и том же кристалле KNFS при $T = 4.2$ K последовательно посредством тонкой настройки показаны на рис. 3. Видно, что R_N и, как следствие, и площадь этих контактов отличается на $\sim 35\,\%$, что видно по изменению наклона ВАХ при больших смещениях; при этом вид $dI(V)/dV$-спектра и положение всех особенностей осталось прежним. Минимумы при $|V| \approx 9.3$ и 4.7 mV, а также менее выраженные особенности при $|V| \approx 3.2$ mV образуют СГС от СП-щели амплитудой $2\Delta(0) \approx 9.5$ meV. Линейная зависимость положений данных особенностей от их обратного порядкового номера, проходящая также через начало координат, показана на вставке к рис. 3.

Температурная эволюция $dI(V)/dV$-спектра, показанного на рис. 3, приведена на рис. 4, *a*. Для удобства рассмотрения спектры на рис. 4, *a* вручную сдвинуты по вертикали в порядке увеличения температуры, при этом для данного контакта $R_N(T) \approx$ const. С увеличением температуры положение минимумов СГС сдвигается в сторону нуля, также уменьшается проводимость при нулевом смещении (амплитуда „пьедестала“). При $T = 28.6$ K спектр линеаризуется, что означает переход контактной области в нормальное состояние и исчезновение особенностей, вызванных ЭНМАО. Положения фундаментальной $V_1(T)$ гармоники и второй субгармоники $V_2(T)$ СП-щели в зависимости от температуры приведены на рис. 4, *b* квадратами и кружками соответственно. Данные зависимости подобны друг другу: как показано на вставке к рис. 4, *b*, отношение положений $n = 1$ и $n = 2$ минимумов СГС примерно равно двум в широком температурном диапазоне в соответствии с формулой для СГС [23,24,26]. Напротив, минимумы при V_{foot} демонстрируют слабую температурную зависимость, не соответствующую таковой для андреевских

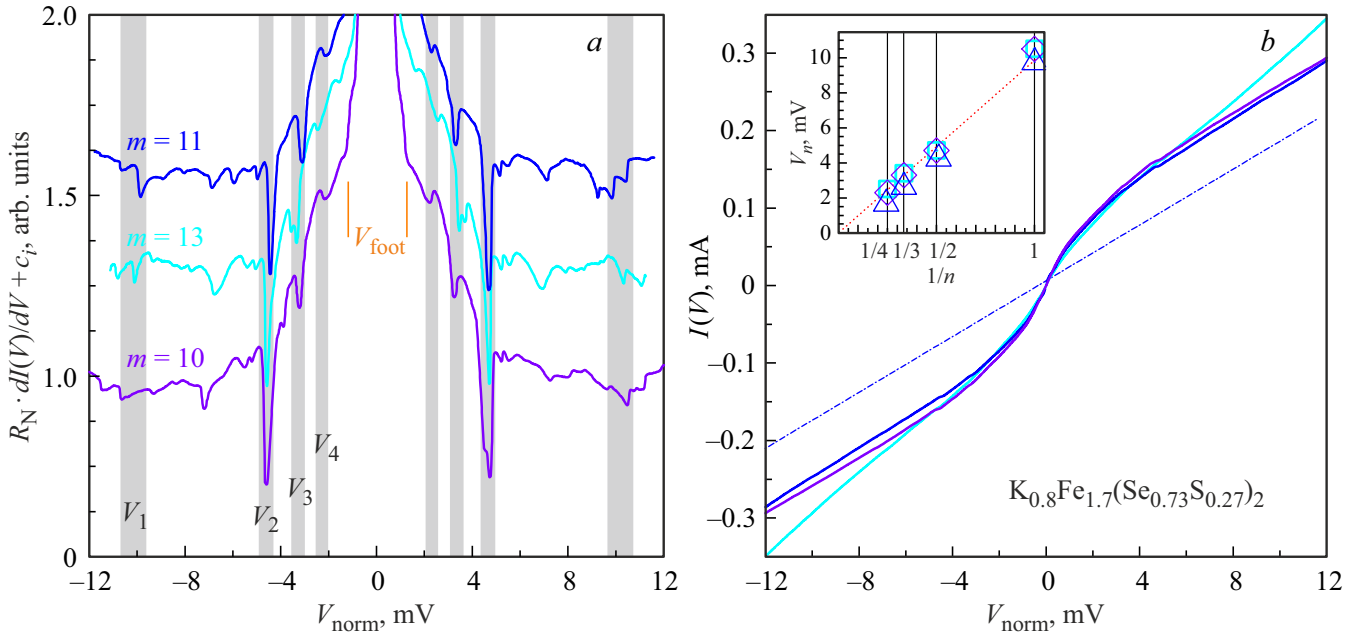

Рис. 5. *a*) $dI(V)/dV$ — спектры стопочных SnS-андреевских контактов ($m = 10, 11, 13$), полученных при $T = 4.2$ K в одном и том же образце $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$. Серыми вертикальными линиями отмечены положения V_n андреевских субгармоник $n = 1, 2, 3, 4$ порядка от СП-щели $2\Delta(0) \approx 9.7$ meV, оранжевыми штрихами — начало „пьедестала“ V_{foot}. *b*) ВАХ данных контактов. Штрих-пунктирная линия — омическая зависимость, соответствующая ВАХ синего цвета. На вставке показана зависимость смещений особенностей СГС V_n от их обратного номера $1/n$.

субгармоник (треугольники на рис. 4, *b*), поэтому их положение напрямую не определяет $\Delta(T)$.

ВАХ и спектры динамической проводимости стопочных планарных контактов на микротрещине, полученных последовательной регулировкой в одном и том же кристалле KFSS при $T = 4.2$ K, показаны на рис. 5. На спектрах присутствует СГС, состоящая из четырех особенностей при средних смещениях $|V_1| \approx 10.1$ mV, $|V_2| \approx 4.7$ mV, $|V_3| \approx 3.3$ mV, $|V_4| \approx 2.3$ mV. На основе угла наклона зависимости $V_n(1/n)$, показанной на вставке к рис. 5, *b*, можно определить амплитуду СП-щели $2\Delta(0) \approx 9.7$ meV. Видно, что после нормировки на близкие целые числа $m = 10, 11, 13$ вид спектра и положение особенностей с высокой точностью воспроизводится: разброс положений V_n ($n = 1-4$) особенностей СГС не превышает $\pm 6\,\%$, тогда как изменение нормального сопротивления в пересчете на один контакт составляет около $20\,\%$ (см. наклон ВАХ на рис. 5, *b*). Следовательно, можно сделать вывод о том, что наблюдаемые особенности СГС нельзя объяснить размерными резонансами или случайными эффектами.

Изменение вида $dI(V)/dV$-спектра SnS-контакта ($m = 5$), полученного на базе кристалла KFSS, показано на рис. 6. Аналогично рис. 4, на рис. 6 кривые намеренно сдвинуты по вертикали для удобства, тогда как нормальное сопротивление данного контакта практически не меняется с температурой. Наиболее интенсивные минимумы (отмеченные при $T = 4.2$ K как 2Δ) являются фундаментальной андреевской

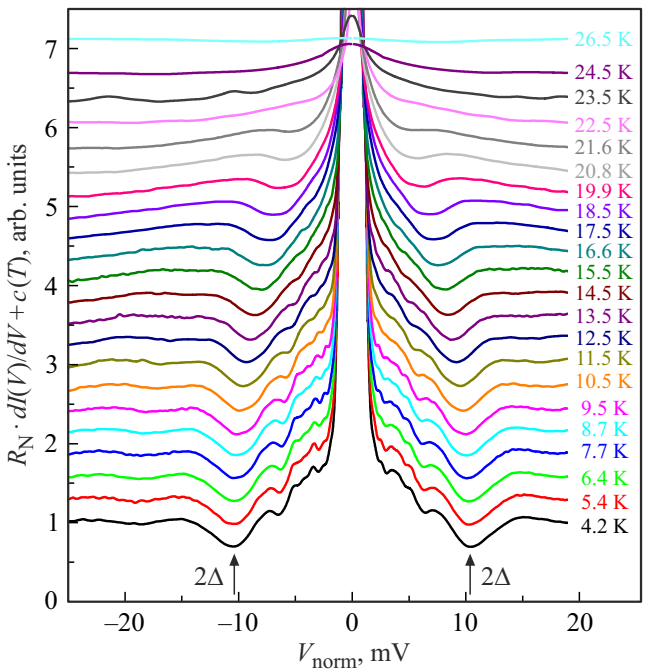

Рис. 6. $dI(V)/dV$-спектр SnS-андреевского контакта в образце $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$, измеренный при температурах $4.2 \le T \le 26.5$ K. Спектры вручную сдвинуты по вертикали для удобства. Стрелками при $T = 4.2$ K отмечено положение фундаментальной андреевской гармоники от СП-параметра порядка $2\Delta(0) \approx 8.4$ meV.

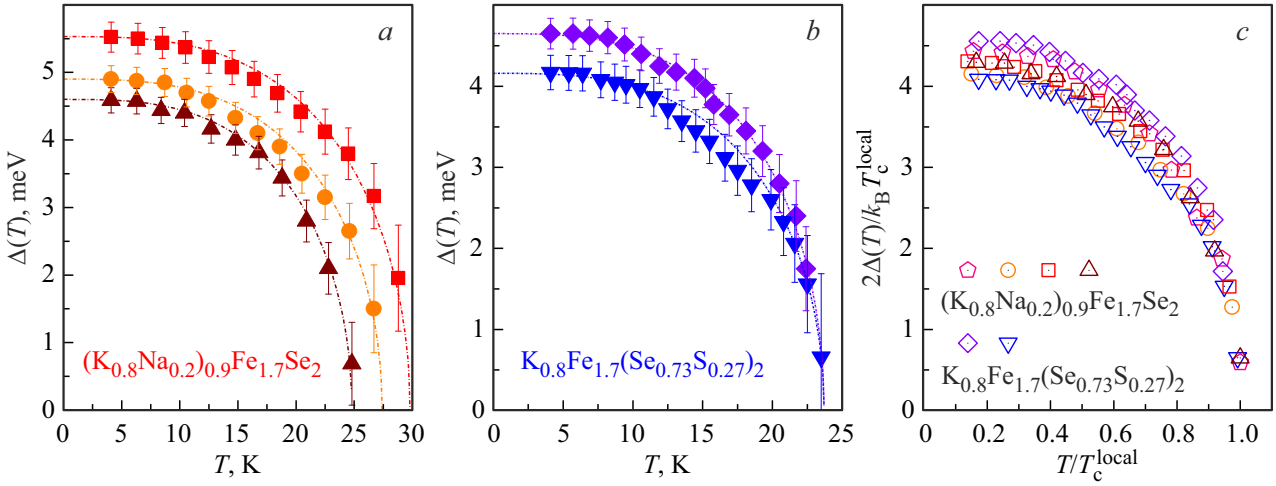

Рис. 7. Температурные зависимости СП-щели $\Delta(T)$ по данным измерений $dI(V)/dV$-спектров различных SnS-контактов на базе *a*) $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ и *b*) $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$. Штрих-пунктирными линиями показаны аппроксимации однозонными БКШ-образными функциями, T_c^{local} каждого контакта определена как температура, при которой соответствующая аппроксимация $\Delta(T)$ обращается в ноль. *c*) Нормированные зависимости $2\Delta(T)/k_B T_c$ от T/T_c^{local} для представленных контактов.

гармоникой от СП-параметра порядка $2\Delta(0) \approx 8.4$ meV. При $T = 26.5$ K на спектре исчезают все особенности, вызванные ЭНМАО, что указывает на локальное исчезновение сверхпроводимости при $T > T_c^{local}$ и разрушение куперовских пар.

На рис. 7, *a* и *b* приведены температурные зависимости СП-щели, полученные по данным рис. 4 (треугольники острием вверх, *a*) и рис. 6 (треугольники острием вниз, *b*), а также аналогичные данные на основе измерений $dI(V)/dV$-спектров других SnS-контактов, созданных в кристаллах KNFS (*a*) и KFSS (*b*). В пределах погрешностей все экспериментальные зависимости $\Delta(T)$ (символы на рис. 7, *a* и *b*) хорошо согласуются с однозонными функциями, сходными с температурной зависимостью СП-щели в рамках модели Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) (штрих-пунктирные линии соответствующих цветов). Локальные критические температуры контактов T_c^{local} (означающие переход данной области размером $\sim 10-50$ nm в нормальное состояние) оценены как температуры, при которых БКШ-образные аппроксимационные кривые обращаются в ноль. Для сравнения зависимостей $\Delta(T)$, полученных для различных образцов и SnS-структур с вариацией абсолютных величин $\Delta(0)$ и T_c^{local}, на рис. 7, *c* полученные данные показаны в нормированных координатах $2\Delta(T)/k_B T_c$ от T/T_c^{local}. Видно, что однозонный БКШ-образный тренд зависимостей хорошо воспроизводится для KNFS и KFSS, а при $T \ll T_c$ все полученные данные лежат в диапазоне $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 4.1-4.6$.

4. Обсуждение

На основе проведенных ЭНМАО-экспериментов была собрана значительная статистика данных о величине характеристического отношения $2\Delta(0)/k_B T_c$ СП-щели, наблюдаемой в KNFS (данные показаны синим цветом) и KFSS (красным цветом), приведенная на рис. 8, *a–f*. На рис. 8, *a* показаны гистограммы полученных значений $2\Delta(0)/k_B T_c$ по данным исследований $I(V)$ и $dI(V)/dV$-характеристик SnS-структур в KNFS (*a*) и KFSS (*b*). Данные для каждого контакта представлены в виде полупрозрачного столбика, положение которого по горизонтали соответствует величине $2\Delta(0)/k_B T_c$. Наибо-лее часто наблюдаемые в эксперименте значения (области с максимальной интенсивностью цвета на рис. 8, *a* и *b*) — $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 4.2$ для KNFS и $2\Delta(0)/k_B T_c = 4.2-4.4$ для KFSS. Полные диапазоны полученных характеристических отношений для KNFS и KFSS близки и составляют $2\Delta(0)/k_B T_c = 4.1-4.6$. Для каждого соединения разброс величин не превышает ± 6 %, что подтверждает высокую точность использованного метода ЭНМАО-спектроскопии. Величины характеристических отношений, превышающие БКШ-предел слабой связи 3.53, указывают на реализацию сильной связи в куперовских парах, образующихся ниже T_c в электронных зонах KNFS и KFSS.

Полученные значения $2\Delta(0)/k_B T_c = 4.1-4.6$ воспроизводятся на различных образцах из одной закладки и не коррелируют ни с нормальным сопротивлением R_N в пересчете на один контакт (рис. 8, *c* и *d*), ни с числом контактов в стопке m (рис. 8, *e* и *f*). Таким образом, получаемые энергетические параметры сверхпроводника не зависят от свойств исследуемого контакта; напротив, отражают фундаментальные СП-свойства материала. Воспроизводимость величин $\Delta(0)$ и $2\Delta(0)/k_B T_c$ при исследовании стопочных SnSn-. . .-S-структур с различным m доказывает объемную природу наблюдаемого СП-параметра порядка.

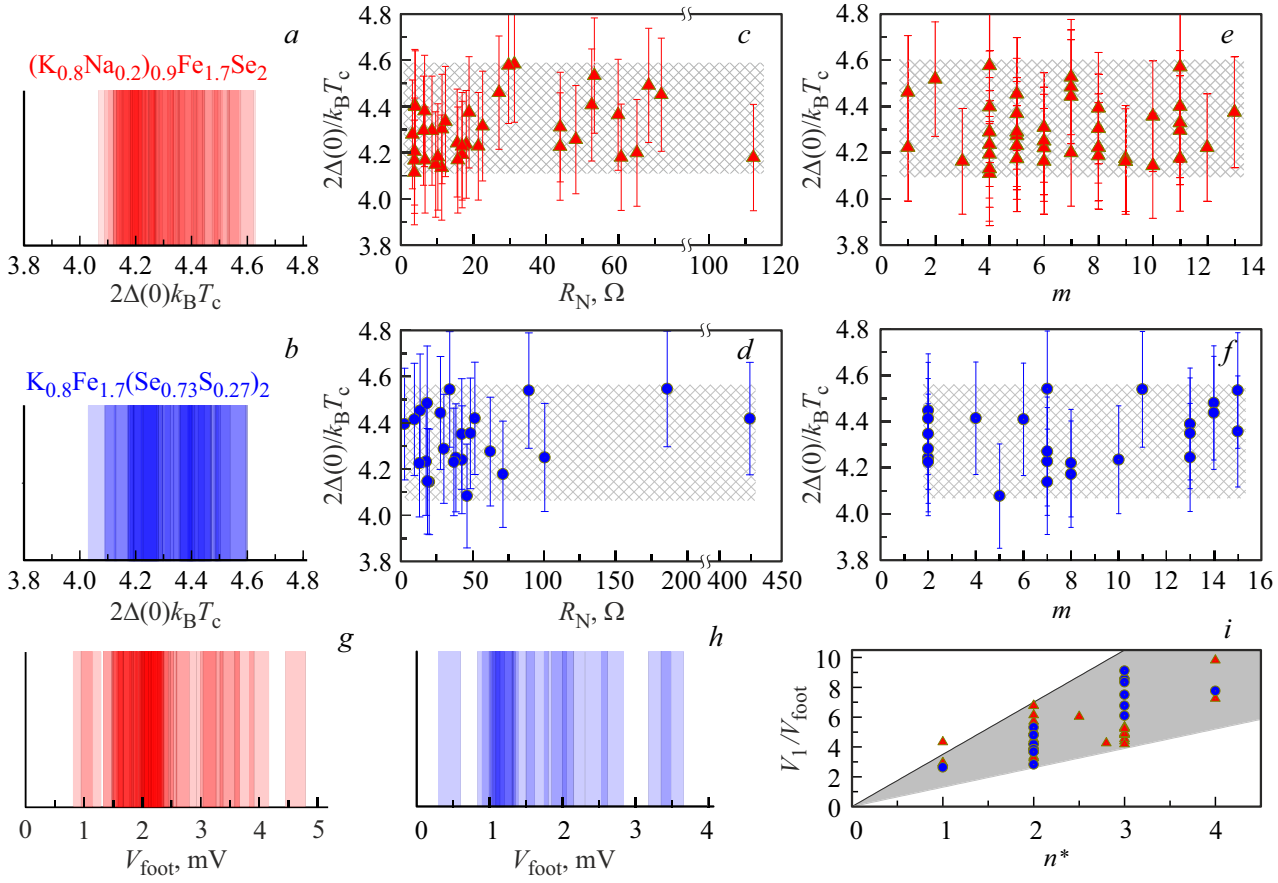

Рис. 8. *a* и *b*) Гистограммы характеристических отношений СП-щели $2\Delta(0)/k_BT_c$ для $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ соответственно. Каждое значение представлено в виде полупрозрачного столбика, положение которого соответствует $2\Delta(0)/k_BT_c$; область самого интенсивного цвета показывает наиболее часто встречаемую в эксперименте величину. Вертикальная ось не имеет значения. (*c*–*f*) Зависимости $2\Delta(0)/k_BT_c$ от нормального сопротивления контакта R_N (*c* и *d*) и от числа контактов в стопке m соответствующей SnS-структуры (*e* и *f*) для KNFS (*c* и *e*) и KFSS (*d* и *f*). (*g*–*i*) Статистика положений „пьедестала“: гистограммы смещений V_{foot} в KNFS (*g*) и KFSS (*h*), отношение смещения фундаментальной гармоники V_1 к V_{foot} от числа n^* наблюдаемых на $dI(V)/dV$-спектре субгармоник (*i*).

Перейдем к рассмотрению статистики положений минимумов, часто наблюдаемых на $dI(V)/dV$-спектрах при малых смещениях $V_{foot} \ll V_1$ (см. рис. 2–5). Принимая во внимание их значительную амплитуду (заметно превышающую таковую для субгармоник высоких порядков V_3, V_4 от СП-щели), можно ли отнести эти особенности к, например, фундаментальной андреевской гармонике от малой СП-щели? Приведем несколько аргументов против такого предположения. Во-первых, смещения V_{foot} демонстрируют значительный разброс, на порядки превышающий таковой для щелевых особенностей (рис. 8, *g*–*i*): $V_{foot} = 0.9–4.6$ mV в KNFS (т.е. их положение варьируется более чем в пять раз, см. рис. 8, *g*) и $V_{foot} = 0.5–3.5$ mV в KFSS (примерно в семь раз, см. рис. 8, *h*). Во-вторых, отношение V_1/V_{foot} коррелирует с числом n^* наблюдаемых на спектре субгармоник: за исключением „вылетевшей“ точки, все полученные данные образуют сектор. Это качественно согласуется с классическими предсказаниями [24,25] для положения „пьедестала“ — минимума динамической проводимости, возникающего при резкой смене наклона ВАХ при малых смещениях и означающего начало области, в которой динамика андреевских процессов в большей степени регулируется неупругим рассеянием. Наконец, следует учесть более слабую температурную зависимость $V_{foot}(T)$ (см. рис. 4, *b*), не повторяющую тренд $\Delta(T)$. На основе приведенных аргументов можно сделать вывод о том, что положение данных минимумов не определяют напрямую амплитуду СП-щели и связано с параметрами контакта l_c/d_c, а не исследуемого сверхпроводника.

Таким образом, в частности, минимумы при малых смещениях $V_{foot} \ll V_1$ не могут являться фундаментальной ($n = 1$) гармоникой от гипотетической малой СП щели $\Delta_S \ll \Delta$. Наряду с воспроизводимо наблюдаемой БКШ-образной температурной зависимостью $\Delta(T)$ (см. рис. 7), это позволяет сделать заключение о существовании единственного СП-параметра порядка в KNFS и KFSS. Иными словами, вне зависимости от

наличия/отсутствия электронного кармана в Г-точке (обнаружение которого представляется задачей будущих исследований методом ФЭСУР), на всех листах поверхности Ферми ниже T_c образуется единый СП-конденсат.

Известно, что большинство железосодержащих сверхпроводников демонстрируют ниже T_c многокомпонентную сверхпроводимость (одновременное существование нескольких видов куперовских пар в любой точке реального пространства). С этой точки зрения, установление классической однощелевой сверхпроводимости в исследованных ферроселенидах с изовалентным замещением само по себе кажется необычным. Сравнивая некоторые аспекты свойств исследованных нами селенидов $A_x Fe_2Se_2$ (KNFS и KFSS) и родственных пниктидов семейства $AeFe_2As_2$ (Ae — щелочноземельный металл), можно также отметить следующий парадокс. Хотя пниктиды $AeFe_2As_2$ характеризуются относительной простотой структурных свойств, структура их СП-параметра порядка чрезвычайно сложна, поскольку его амплитуда, по всей видимости, зависит от направления импульса (анизотропия в k-пространстве) [31,32]. Напротив, в случае селенидов $A_x Fe_2Se_2$ наиболее простая СП-щелевая структура реализуется в столь сложных многофазных соединениях с нетривиальной [3] связью T_c с изменением состава, определяемой в большей степени химическим давлением, нежели концентрацией допирующих электронов [3,4,7,8]. Если рассматривать наблюдаемую нами унификацию параметра СП-порядка в различных зонах KNFS и KFSS, то в рамках многозонного приближения теории БКШ [33,34], можно сделать предположение о едином механизме как внутризонного, так и межзонного спаривания, в отличие от СП-системы $AeFe_2As_2$.

5. Заключение

Методами спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений ниже T_c определена структура СП-параметра порядка ферроселенидов железа $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ и $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$. В обоих материалах установлена схожая СП-щелевая структура с единственной СП-щелью, открывающейся ниже T_c. Показана объемная природа наблюдаемого СП-параметра порядка. Температурная зависимость $\Delta(T)$ согласуется с однозонной БКШ-образной функцией. Величина характеристического отношения $2\Delta(0)/k_B T_c = 4.35 \pm 0.25$ воспроизводится для обоих материалов и указывает на реализацию сильной связи в электронных зонах.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 22-72-10082. Измерения частично проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Физического института им. П.Н. Лебедева РАН.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen. Phys. Rev. B **82**, *18*, 180520(R) (2010).
[2] E. Dagotto. Rev. Mod. Phys. 85, **2**, 849 (2013).
[3] A. Krzton-Maziopa, V. Svitlyk, E. Pomjakushina, R. Puzniak, K. Conder. J. Phys.: Condens. Matter **28**, *29*, 293002 (2016).
[4] A. Krzton-Maziopa. Front. Chem. **9**, 640361 (2021).
[5] D. Croitori, I. Filippova, V. Kravtsov, A. Günther, S. Widmann, D. Reuter, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, A. Loidl, V. Tsurkan. Phys. Rev. B **101**, *5*, 054516 (2020).
[6] X.-W. Yan, M. Gao, Z.-Y. Lu, T. Xiang. Phys. Rev. B **84**, *5*, 054502 (2011).
[7] H. Lei, M. Abeykoon, E.S. Bozin, K. Wang, J.B. Warren, C. Petrovic. Phys. Rev. Lett. **107**, *13*, 137002 (2011).
[8] P. Mangelis, R.J. Koch, H. Lei, R.B. Neder, M.T. Mc-Donnell, M. Feygenson, C. Petrovic, A. Lappas, E.S. Bozin. Phys. Rev. B **100**, *9*, 094108 (2019).
[9] М.М. Коршунов. УФН **184**, *8*, 882 (2014). [M.M. Korshunov. Phys. — Uspekhi **57**, *8*, 813 (2014).]
[10] M. Xu, Q.Q. Ge, R. Peng, Z.R. Ye, J. Jiang, F. Chen, X.P. Shen, B.P. Xie, Y. Zhang, A.F. Wang, X.F. Wang, X.H. Chen, D.L. Feng. Phys. Rev. B **85**, *22*, 220504(R) (2012).
[11] D. Mou, S. Liu, X. Jia, J. He, Y. Peng, L. Zhao, L. Yu, G. Liu, S. He, X. Dong, J. Zhang, H. Wang, C. Dong, M. Fang, X. Wang, Q. Peng, Z. Wang, S. Zhang, F. Yang, Z. Xu, C. Chen, X.J. Zhou. Phys. Rev. Lett. **106**, *10*, 107001 (2011).
[12] J. Maletz, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky, A.N. Yaresko, A.A. Kordyuk, Z. Shermadini, H. Luetkens, K. Sedlak, R. Khasanov, A. Amato, A. Krzton-Maziopa, K. Conder, E. Pomjakushina, H.-H. Klauss, E.D.L. Rienks, B. Büchner, S.V. Borisenko. Phys. Rev. B **88**, *13*, 134501 (2013).
[13] Y. Zhang, L.X. Yang, M. Xu, Z.R. Ye, F. Chen, C. He, H.C. Xu, J. Jiang, B.P. Xie, J.J. Ying, X.F. Wang, X.H. Chen, J.P. Hu, M. Matsunami, S. Kimura, D.L. Feng. Nature Mater. **10**, *4*, 273 (2011).
[14] X.-P. Wang, T. Qian, P. Richard, P. Zhang, J. Dong, H.-D. Wang, C.-H. Dong, M.-H. Fang, H. Ding. EPL **93**, *5*, 57001 (2011).
[15] Л.Л. Лев, Т.Е. Кузьмичева, С.А. Кузьмичев, А.М. Лебедев, В.Г. Назин, Р.Г. Чумаков, А.И. Шилов, Е.О. Рахманов, И.В. Морозов. Вестник МГУ **79**, *1*, 2410502 (2024). [L.L. Lev, T.E. Kuzmicheva, S.A. Kuzmichev, A.M. Lebedev, V.G. Nazin, R.G. Chumakov, A.I. Shilov, E.O. Rahmanov, I.V. Morozov. Moscow Univ. Phys. Bull. **79**, 2410502 (2024).]
[16] I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, M.H. Du. Phys. Rev. Lett. **101**, *5*, 057003 (2008).
[17] H. Kontani, S. Onari. Phys. Rev. Lett. **104**, *15*, 157001 (2010).
[18] S. Maiti, M.M. Korshunov, T.A. Maier, P.J. Hirschfeld, A.V. Chubukov. Phys. Rev. B **84**, *22*, 224505 (2011).
[19] M. Khodas, A.V. Chubukov. Phys. Rev. Lett. **108**, *24*, 247003 (2012).
[20] T. Saito, S. Onari, H. Kontani. Phys. Rev. B **83**, *14*, 140512(R) (2011).
[21] L. Benfatto, B. Valenzuela, L. Fanfarillo. npj Quantum Mater. **3**, *1*, 56 (2018).

[22] E.M. Nica, R. Yu, Q. Si. npj Quantum Mater. **2**, *1*, 24 (2017).
[23] M. Octavio, M. Tinkham, G.E. Blonder, T.M. Klapwijk. Phys. Rev. B **27**, *11*, 6739 (1983).
[24] R. Kümmel, U. Gunsenheimer, R. Nicolsky. Phys. Rev. B **42**, *7*, 3992 (1990).
[25] U. Gunsenheimer, A.D. Zaikin. Europhys. Lett. **41**, *2*, 195 (1998).
[26] Z. Popović, S. Kuzmichev, T. Kuzmicheva. J. Appl. Phys. **128**, *1*, 013901 (2020).
[27] С.А. Кузьмичев, Т.Е. Кузьмичева. Физика низких температур **42**, *11*, 1284 (2016). S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva. Low Temp. Phys. **42**, *11*, 1008 (2016).
[28] J. Moreland, J.W. Ekin. J. Appl. Phys. **58**, *10*, 3888 (1985).
[29] T.E. Kuzmicheva, S.A. Kuzmichev, N.D. Zhigadlo. Phys. Rev. B **100**, *14*, 144504 (2019).
[30] M.M. Korshunov, S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva. Mater. **15**, *17*, 6120 (2022).
[31] D.V. Evtushinsky, V.B. Zabolotnyy, L. Harnagea, A.N. Yaresko, S. Thirupathaiah, A.A. Kordyuk, J. Maletz, S. Aswartham, S. Wurmehl, E. Rienks, R. Follath, B. Büchner, S.V. Borisenko. Phys. Rev. B **87**, *9*, 094501 (2013).
[32] Т.Е. Кузьмичева, Ю.А. Алещенко, П.И. Безотосный, С.Ю. Гаврилкин, К.А. Дмитриева, А.Д. Ильина, С.А. Кузьмичев, А.В. Муратов, И.А. Никитченков, Г.В. Рыбальченко. Письма в ЖЭТФ **121**, *6*, 462 (2025). [T.E. Kuzmicheva, Yu.A. Aleshchenko, P.I. Bezotosnyi, S.Yu. Gavrilkin, K.A. Dmitrieva, A.D. Ilina, S.A. Kuzmichev, A.V. Muratov, I.A. Nikitchenkov, G.V. Rybalchenko. JETP Lett. **121**, *6*, 441 (2025).]
[33] В.А. Москаленко. ФММ **8**, *4*, 503 (1959). [V.A. Moskalenko. Phys. Met. Metallogr. **8**, 25 (1959).]
[34] H. Suhl, B.T. Matthias, L.R. Walker. Phys. Rev. Lett. **3**, *12*, 552 (1959).

Редактор Е.В. Толстякова