## Сверхпроводящий параметр порядка соединения RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>

А. С. Усольцев<sup>1)</sup>, А. Т. Даниярходжаев, А. А. Гиппиус, А. В. Садаков

Центр высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В. Л. Гинзбурга, Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

> Поступила в редакцию 4 ноября 2024 г. После переработки 20 ноября 2024 г. Принята к публикации 20 ноября 2024 г.

В работе исследован сверхпроводящий параметр порядка соединения RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, относящегося к новому семейству 12442 железосодержащих сверхпроводников с критической температурой  $T_c \sim 32$  K. Впервые методом спектроскопии многократных андреевских отражений обнаружено два сверхпроводящих конденсата с параметрами порядка  $\Delta_L \sim 6.3$  мэВ и  $\Delta_S \sim 2.8$  мэВ. Измерена температурная зависимость плотности сверхпроводящего критического тока  $J_c(T)$  в собственном поле. В результате аппроксимации зависимости  $J_c(T)$  выявлено соответствие экспериментальных данных с двухщелевой моделью с *s*-типом симметрии параметра порядка и щелями  $\Delta_L \sim 6$  мэВ и  $\Delta_S \sim 2$  мэВ. Полученные двумя различными методиками значения сверхпроводящего параметра находятся в хорошем согласии друг с другом.

DOI: 10.31857/S0370274X24120212, EDN: EESVAM

1. Введение. С момента открытия семейства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе железа [1] прошло более 16 лет, но интерес к ним в научном сообществе продолжает оставаться высоким. Во многих соединениях железосодержащих сверхпроводников (Fe-based superconductors, далее – FeBS) на уровень Ферми выходит множество зон (от 3 до 6), формируя сложную квазидвумерную поверхность [2–5], что до этого не встречалось ни в ВТСП соединениях на основе меди, ни в MgB<sub>2</sub>. На текущий момент в научном сообществе, казалось бы, сложился консенсус относительно механизма куперовского спаривания в FeBS, а именно: спаривание на спиновых флуктуациях на 3d орбиталях атомов железа [3,6]. В этом случае притяжение между зарядами и образование куперовских пар происходит не за счет обмена фононами, как в обыкновенных сверхпроводниках, а за счет обмена спиновыми флуктуациями. При этом фазы сверхпроводящих конденсатов, образующихся в электронном и дырочном карманах, могут быть как одного знака (модель s++), так и разного (модель  $s\pm$ ) [6]. Однако встречаются и более сложные случаи, когда по определенным направлениям в k-пространстве параметр порядка (ПП) обращается в нуль, как, например, для сильно передопированного  $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$  [7] или формируется *d*-тип симметрии, как для феррофосфатов и LaOFeAsP [8-11].

Сравнительно недавно были открыты новые семейства FeBS – 1144 [12,13] и 12442 [14–16]. Струк-

тура сверхпроводников класса 1144 представляет из себя стопку из чередующихся двух различных FeBS типа 122 в направлении с (перпендикулярно слоям). В случае класса 12442, в элементарной ячейке один слой типа 122 чередуется с двойным слоем 1111. Материалы данных семейств имеют общее свойство за счет внутреннего допирования носителями, они являются сверхпроводниками в стехиометрическом составе. Этот факт совместно с предполагаемыми крайне высокими критическими полями [2, 16, 17] делают соединения семейства 12442 интересными для практического использования. Кроме этого, во многих работах проводится аналогия между сверхпроводниками класса 12442 и купратными ВТСП – большая анизотропия свойств, ячейка вытянута в перпендикулярном сверхпроводящим плоскостям Fe-As направлении и сдвоенные сверхпроводящие плоскости, разделенные изолирующими прослойками (spacers) [16, 18].

По-прежнему остается много вопросов о структуре ПП и типе его симметрии для FeBS семейства 12442. Энергетический спектр представителей класса 12442 является одним из сложнейших среди FeBS. В частности, согласно расчетам ферми-поверхность состоит из 7–8 квазидвумерных поверхностей [18], что подразумевает многокомпонентность сверхпроводящего ПП. При интерпретации результатов, в работах по неупругому рассеянию нейтронов предполагалась либо *d*-волновая симметрия щели, либо *s* симметрия с обращением щели в нуль по некоторым направлениям. В работах по мюонной спиновой спек-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>e-mail: a.s.usoltsev@ya.ru



Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Рентгенограмма (XRD), ее модельный расчет и их разница. (b) – Температурная зависимость сопротивления. Нижняя вставка – увеличенная область вблизи сверхпроводящего перехода. Верхняя вставка – температурная зависимость АС-восприимчивости

троскопии ( $\mu$ SR) выдвигалось предположение о реализации даже d+d типа симметрии [19–21]. К схожим выводам пришли авторы работы [22, 23] по андреевской спектроскопии точечных контактов (PCAR) и аппроксимации температурной зависимости лондоновской глубины проникновения, полученной в экспериментах по оценке глубины скин-слоя (в резонаторе на копланарном волноводе). В других работах указывалось на реализацию в 12442 более распространенных для FeBS типов симметрии s++ или  $s\pm$  параметра порядка [24–26].

В измерениях электронной фотоэмиссии (ARPES) в соединении КСа<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> [27] было выявлено 5 сверхпроводящих щелей *s* типа. Более того, в этой работе было сделано заключение о том, что полученный результат не укладывается в модель s++ или  $s\pm$ . Кроме этого, эксперименты по резонансному поглощению нейтронов на KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> [28] показывают отношение энергии резонансного пика (ЭПР) к эффективной энергетической щели  $E_R/\Delta_{\rm tot} \geq 1$ , что также не укладывается в сценарии s++ или  $s\pm$ . Как видно, данные о ПП (их количество, величина и тип симметрии) в настоящий момент противоречивы и далеки от консенсуса. Это мотивировало нас провести исследование ПП двумя различными методами на одних и тех же образцах RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. Целью исследований было прямое определение количества и величин ПП двумя независимыми методами, а также проверка предположения о более сложном типе симметрии параметра порядка (d, d+d), высказанного в [19, 20], и, в-третьих, косвенная проверка применимости для данного сверхпроводника моделей s++ и  $s\pm$ .

**2. Образцы и их характеризация.** Образцы RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> выращены методом криогенной ме-

ханактивации. Подробности синтеза указаны в работе [17]. Все операции с образцами проводились в аргоновом перчаточном боксе для предотвращения их деградации. Рентгеноструктурный анализ (XRD) полученных поликристаллических образцов был проведен на установке Rigaku MiniFlex 600. Образцы представляли собой плоские пластинки с размерами порядка  $2 \times 3 \times 0.3$  мм. На рисунке 1а представлены результаты XRD измерений и сопоставление с расчетными значениями. Практически все пики интенсивности идентифицированы как рефлексы от фазы RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, что свидетельствует о высоком качестве и однофазности образцов. Последующая характеризация образцов проводилась на СКВИД-магнитометре MPMS XL-7 (с опцией измерения DC-намагниченности и AC-восприимчивости) и самодельной криогенной установке, позволяющей измерять электротранспортные свойства образцов до  $1.5\,\mathrm{K}.$ 

Измерения температурной зависимости ACвосприимчивости  $\chi(T)$  в переменном слабом магнитном поле выявляют диамагнитный отклик при сверхпроводящем переходе (рис. 1b, верхняя вставка). Измерения проводились в переменном поле с амплитудой 1 Гаусс и частотой 313 Гц. Видно, что диамагнитный сигнал появляется при температуре  $T = 30.4 \,\mathrm{K}$  и при понижении температуры выходит на условное "плато" при температуре  $T < 20 \,\mathrm{K}$ . Такой широкий переход по магнитному отклику является типичным для сильно анизотропных слоистых систем и наблюдался как в купратах [29], так и в FeBS [30]. На рисунке 1b (основная панель) показана температурная зависимость сопротивления образца R(T), которая имеет "металлический" характер с отношением сопротивлений  $R(300 \text{ K})/R(T_c) = 9.3.$  Начиная с температуры T = 31.9 K, виден резкий скачок сопротивления до нуля. При этом ширина сверхпроводящего перехода по сопротивлению составляет 1.6 K, температура начала перехода  $T_c^{\text{onset}} = 31.9 \text{ K}$ , а температура, при которой сопротивление обращается в ноль,  $T_c^{\text{zero}} = 30.3 \text{ K}$  (см. нижнюю вставку на рис. 1b).

## 3. Методики.

3.1. Спектроскопия андреевских отражений. Как уже упоминалось выше, одной из важнейших характеристик любого сверхпроводящего соединения является его ПП. Для СП соединений, у которых на уровне Ферми присутствуют несколько зон, можно ожидать открытие нескольких сверхпроводящих щелей. Существует всего несколько методик, позволяющих извлечь ПП из экспериментальных данных напрямую, т.е. без привлечения их аппроксимации моделями. Одна из них – спектроскопия многократных андреевских отражений в симметричных микроконтактах.

Как было показано в работах [31, 32], на вольтамперных характеристиках (ВАХ) симметричных контактов сверхпроводник–нормальных металл– сверхпроводник (SnS) формируется субгармоническая щелевая структура (SGS) – серия особенностей при смещениях [33]:

$$V_n = \frac{2\Delta}{en},\tag{1}$$

где  $2\Delta$  – удвоенное значение сверхпроводящего ПП, е – элементарный заряд электрона, n – порядковый номер андреевского отражения (1, 2, 3, ...). При этом, в отличие от контакта сверхпроводник-изоляторсверхпроводник (S-I-S), в области малых смещений будет наблюдаться избыточный ток. На спектрах динамической проводимости SGS видна как серия минимумов на смещениях V<sub>n</sub> из вышеприведенной формулы. При наличии в материале нескольких конденсатов (со своими ПП) для каждого из них будут формироваться независимые SGS-структуры, что особенно актуально при изучении многозонных сверхпроводящих материалов. Если сформировать цепочку из таких контактов, подключенных последовательно (S-n-S-n-S...), то характерные смещения будут описываться следующей формулой:

$$V_{n,m} = \frac{2\Delta}{en}m,\tag{2}$$

где m — количество последовательно включенных контактов в стопке. Таким образом, если в эксперименте есть возможность изменять размер стопки, то, набирая статистику, можно однозначно опреде-

Письма в ЖЭТФ том 120 вып. 11-12 2024

лить величины щелей и количество ПП исследуемого материала. Более того, можно косвенно судить о типе симметрии, реализуемом в исследуемом материале по форме минимумов динамической проводимости [34, 35], а также о наличии анизотропии, если есть расщепление минимумов dI/dV (дублетные особенности [35]).

Для получения микроконтактов была использована методика "break-junction" - формирование криогенной микротрещины в объеме исследуемого материала [34]. Для этого образец помещается на гибкую подложку, к которой он крепится токопроводящим компаундом по четырехточечной схеме (Kelvin probe). Далее образец охлаждается до минимальной температуры ( $\sim 1.5 \, \text{K}$ ), после чего в нем формируется трещина посредством изгиба подложки с противоположной от образца стороны. На образце заранее делается сужение для контролируемого формирования трещины, а также для получения зависимости  $J_c(T)$ . После формирования микротрещины, которая является слабой связью (weak link, constriction), есть возможность тонкой механической перестройки местоположения микроконтакта, тем самым получая стопочные контакты с разным количеством включенных цепочек сверхпроводниксужение-сверхпроводник (S-c-S-c-S...), т.е. m.

3.2. Измерения плотности критического тока и аппроксимация его температурной зависимости. Перед формированием микротрещины для каждого образца исследовалась температурная зависимость плотности критического тока в собственном магнитном поле. Для этого во время монтажа изучаемых образцов надрезом формировался узкий перешеек шириной  $\sim 10$  мкм, на котором впоследствии измерялись ВАХ в диапазоне температур от 1.5 К до критической температуры. Температурная зависимость критического тока определялась из ВАХ, записанных при постоянной стабилизированной температуре с шагом 0.3 К.

Согласно методике, предложенной Таланцевым [36], из температурной зависимости плотности критического тока можно извлечь такие фундаментальных величины, как значения сверхпроводящих щелей и лондоновская глубина проникновения. Было показано, что данный способ дает хорошее согласие извлекаемых параметров как для классических сверхпроводников [36], так и для ВТСП на основе оксида меди [37], FeBS [38] и даже для недавно открытых гидридных ВТСП [39]. Для образца сверхпроводника второго рода с прямоугольным сечением плотность критического тока определяется формулой [37]:

$$J_c(T) = \frac{\Phi_0(\ln \kappa + 0.5)}{4\pi\mu_0\lambda^3(T)} \times \left(\frac{\lambda(T)}{a} \tanh\left(\frac{a}{\lambda(T)}\right) + \frac{\lambda(T)}{b} \tanh\left(\frac{b}{\lambda(T)}\right)\right), \quad (3)$$

где  $\Phi_0$  – квант магнитного потока,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $\kappa$  – параметр Гинзбурга– Ландау, логарифм которого практически не зависит от температуры, 2a и 2b – толщина и ширина прямоугольного сечения образца.

Из теории БКШ для изотропного сверхпроводника со сферической поверхностью Ферми плотность сверхпроводящих носителей:

$$\rho_S(T) = \frac{\lambda^2(0)}{\lambda^2(T)} =$$
$$= 1 - \frac{1}{2k_B T} \int_0^\infty \cosh^{-2} \left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}}{2k_B T}\right) d\varepsilon.$$
(4)

В случае сверхпроводящего параметра, зависящего от угла, выражение для  $\rho_S(T)$  принимает вид:

$$\rho_S(T) = 1 - \frac{1}{\pi 2k_B T} \int_0^{2\pi} d\theta \cos^2(\theta) \times \\ \times \int_0^\infty \cosh^{-2} \left( \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T, \theta)}}{2k_B T} \right) d\varepsilon.$$
(5)

Для сверхпроводника с двумя сверхпроводящими конденсатами плотность сверхпроводящих носителей может быть представлена в виде:

$$\rho_S(T) = w_1 \cdot \rho_{s,1}(T) + w_2 \cdot \rho_{s,2}(T), w_1 + w_2 = 1.$$
 (6)

Из-за того, что для поликристаллических образцов невозможно точно определить геометрию протекания тока в сужении, экспериментальная зависимость плотности критического тока аппроксимировалась формулой  $J_c(T) = J_c(0) \cdot \rho_s(T)$ , где  $J_c(0)$  – плотность критического тока при нулевой температуре. Для расчетов использовалась феноменологическая БКШ формула для температурной зависимости щели [40]:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \tanh\left(\frac{\pi k_B T_c}{\Delta(0)} \sqrt{\eta C(T_c/T - 1)}\right), \quad (7)$$

где  $T_c, 2\Delta(0)/k_BT_c$  и C – подгоночные параметры (параметр C имеет смысл скачка электронной теплоемкости при  $T = T_c$  [37]), а константа  $\eta$  равна 2/3 для модели с *s*-симметрией и 7/5 для случая *d*-симметрии.

## 4. Экспериментальные результаты.

4.1. Спектроскопия андреевских отражений. На рисунке 2а представлена ВАХ и соответствующий спектр динамической проводимости dI/dV(V) для одного из контактов, полученных методом "breakjunction". Видно, что при малых смещениях есть область избыточного тока, характерного для режима андреевских отражений, и нет сверхтока, характерного для джозефсоновского контакта. На представленной ВАХ также присутствуют особенности в области смещений  $\pm 65$  мВ, 33–42 мВ и 20 мВ. Более ярко эти особенности заметны на спектре динамической проводимости, также представленной на рис. 2а. Видны две SGS, в каждой из которых присутствуют по два андреевских рефлекса в области 66–33 мВ и 40–20 мВ.

На рисунке 2b представлена подборка спектров динамической проводимости, полученных перестроением образца с помощью тонкой механической подстройки. Для лучшего визуального восприятия зависимости смещены и растянуты по оси у. На рисунке 2b также добавлены кривые, полученные при проведении экспериментов на разных образцах из одного и того же роста, но взятых из разных точек ростовой ампулы (вторая и четвертая по счету снизу кривые). Зависимости нормированы на количество контактов в стопке. Розовыми полосами подсвечены особенности, относящиеся к большой щели, а голубыми полосами – особенности для малой щели. В статистике присутствуют спектры с различными m = 2, 4, 5,6, 8, 9, 12. Как видно из рис. 2b, вне зависимости от образца и от количества S-N-S переходов в стопке, мы наблюдаем регулярно возникающие особенности, что позволяет нам определить амплитуды параметров порядка однозначными.

На рисунке 2с представлена температурная эволюция динамической проводимости для 4-й сверху (синей) кривой на рис. 2b, в диапазоне температур от 1.5 К до чуть выше Т<sub>с</sub>. Особенности, относящиеся к щелевым, наиболее яркие и находятся при смещениях ±77 мВ и ±16.8 мВ для большой и малой щелей соответственно. Видно, как при повышении температуры минимумы начинают постепенно смещаться в сторону малых напряжений и уменьшаться по амплитуде, пока при  $T_c~_{\rm local}~\sim~31\,{\rm K}$  не достигают нуля и исчезают. Из положения минимумов и нормировки их значения на количество контактов в стопке (m = 8) была получена температурная зависимость щели, представленная на рис. 2d. Из аппроксимации полученных данных БКШ-подобной зависимостью по формуле (7) и экстраполяции ее к T = 0 были определены значения щелей при  $T \to 0$ :



Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – ВАХ и дифференциальная проводимость, измеренные модуляционным методом для одного из контактов. На вставках приведены увеличенные участки ВАХ, содержащие SGS. Вертикальными полосами помечены SGS, содержащие по два андреевских рефлекса. Красным и синим цветами обозначены SGS для большой и малой щели соответственно. (b) – Подборка характеристик дифференциальных проводимостей для разных контактов, нормированными на количество последовательно включенных контактов в стопке – m. (c) – Температурная эволюция дифференциальной проводимости для контакт с m = 8 в температурном диапазоне от 1.5 до 31.5 К с шагом 0.7 К. (d) – Извлеченные из данных панели (c) температурные зависимости большой и малой щели, а также пунктирными линиями приведены БКШ-подобные зависимости, а сплошной линией – аппроксимация зависимостью по формуле (7)

 $\Delta_L(0) = 6.3$  мэВ и  $\Delta_S(0) = 2.1$  мэВ. Соответствующие им характеристические отношения составляют:  $2\Delta_L/k_BT_{c\_local} = 4.7$  и  $2\Delta_S/k_BT_{c\_local} = 2.8$ . Полученное характеристическое отношение для большой щели является типичным для FeBS [13, 32, 41, 42], тогда как для малой щели значение 2.8 является слегка выше типичного. Наблюдающиеся минимумы SGS симметричны и не проявляют "дублетной" структуры, что свидетельствует об *s* типе симметрии наблюдаемых щелей [35].

4.2. Температурная зависимость плотности критического тока. Примеры измеренных ВАХ при температурах от 2 до 31 К показаны на рис. За. На рисунке 3b представлена измеренная температурная зависимость плотности критического тока и аппроксимирующие ее кривые, полученные по формулам (3)–(5) и учитывающие различные возможные варианты типа симметрии ПП. Можно видеть, что однощелевая модель с *s*-волновым типом симметрии не может описать экспериментальную зависимость. Для случая *d*-волновой симметрии типа  $\Delta(\theta) \cos(2\theta)$  было получено неплохое согласие при  $2\Delta_{\max}/k_BT_c = 6.39 \pm 0.07$  ( $\Delta_{\max} = (8.4 \pm 0.1)$  мэВ). Стоит отметить, что столь высокое характеристическое отношение заметно превышает значение, свойственное железосодержащим сверхпроводникам. Кроме того, наличие одного сверхпроводящего конденсата противоречит результатам, полученным спектроскопией андреевских отражений, где наблюдаются два сверхпроводящих ПП.

Расширенная однощелевая модель с s-волновой симметрией и угловой зависимостью ПП типа  $\Delta(\theta) = (1+\alpha\cos(4\theta))/(1+\alpha)$ , где  $\alpha$  – анизотропия параметра порядка, может также неплохо описать экспери-



Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – ВАХ контакта с перешейком ~ 10 мкм в температурном диапазоне 3–31 К. (b) – Кружочками показана зависимость плотности критического тока от температуры, полученная из панели (а). Приведены аппроксимации моделями однощелевой БКШ моделью (оранжевая штрихпунктирная линия), однощелевой моделью с d типом симметрии ПП (голубая штрихованная линия), двухщелевой моделью с s типом симметрии ПП (сплошная тонкая фиолетовая линия), однощелевой моделью с расширенным s типом симметрии ПП (короткая штриховая линия голубого цвета)

ментальную зависимость при  $2\Delta_{\max}/k_BT_c = 9.0 \pm 1.6$ ( $\Delta_{\max} = (12 \pm 2)$  мэВ) и значительной анизотропией  $\alpha = 0.70 \pm 0.04$  ( $\Delta_{\min}/\Delta_{\max} = 0.18 \pm 0.03$ ). Однако такое большое характеристическое отношение для большой щели не свойственно для FeBS, а также превышает подобное отношение для купратных сверхпроводников на треть, что делает реализацию данного сценария маловероятным.

Для модели с двумя сверхпроводящими конденсатами получается хорошее согласие с экспериментальной зависимостью при  $2\Delta_L/k_BT_c = 4.6 \pm 0.6$ ,  $\Delta_L = (6.0 \pm 0.8)$  мэВ, весовой вклад  $w_L = 0.74 \pm 0.15$ и  $2\Delta_S/k_BT_c = 1.5 \pm 0.2$ ,  $\Delta_S = (1.9 \pm 0.3)$  мэВ,  $w_S = 0.26 \pm 0.15$ , что неплохо согласуется с результатами эксперимента break junction для большой щели. Расхождение полученного значения для малой щели может быть объяснено различным направлением протекания тока во время эксперимента.

5. Обсуждение. Определение механизма спаривания в FeBS является важнейшей задачей для понимания сверхпроводимости в этом классе сверхпроводников. Одним из способов проверки модели  $s++/s\pm$ , является сопоставление энергии большой щели и энергии наблюдаемого пика резонансного рассеяния нейтронов (ЭРП), (см. [24, 28] и ссылки в ней). Более прямым способом могли бы послужить фоточувствительные измерения, в частности эксперимент с двумя туннельными переходами в специальной конфигурации, как, например, было сделано для купратных ВТСП [43–45]. Однако, ввиду сложности реализации подобного рода исследований, ни

одного подобного эксперимента сделано не было в FeBS.

В таблице 1 сведены литературные данные о величине щелей и их симметрии для соединений семейства 12442 вида ACa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs). Для этого подвида семейства 12442 имеется согласие в величине характеристического отношения для большой щели и критической температуры  $2\Delta_L/k_BT_c \sim 4.7-4.8$ . Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов показывают высокое отношение ЭРП к  $T_c$  ( $E_R/k_BT_c \sim 6$ ), характерное скорее для купратов [24,28], как результат  $E_R/\Delta_{tot} > 1$  ( $\Delta_{tot} = |\Delta_L| + |\Delta_S|$  и  $\Delta_{tot} < 2\Delta_L$ ), что ставит под вопрос применимость модели  $s\pm$  механизма спаривания [27,28].

Следует упомянуть, что в табл. 1 присутствуют не все доступные в литературе данные по величине ПП. Встречаются работы, в которых значения  $2\Delta_L/k_BT_c$ значительно превышают полученные в данной работе. В частности, из измерений µSR [19, 20] найдено аномально большое значение характеристического отношения  $2\Delta_L/k_BT_c$  (6.42–11.4). Такую величину  $2\Delta_L/k_bT_c$  можно объяснить тем, что эксперименты проводились на поликристаллических образцах с большой анизотропией, характерной для 12442. Так, из измерений µSR на монокристаллических образцах  $\operatorname{Fe}_{y}\operatorname{Se}_{x}\operatorname{Te}_{1-x}$  и  $\operatorname{Ba}_{1-x}\operatorname{K}_{x}\operatorname{Fe}_{2}\operatorname{As}_{2}$  [46] было найдено, что температурное поведение лондоновской глубины проникновения ( $\lambda$ ) при измерении вдоль abплоскости и перпендикулярно ей отличаются. Для поликристаллических образцов в эксперименте опре-

Метод	А	$\frac{2\Delta_L}{k_B T_c}$	$\frac{2\Delta_S}{k_BT_c}$	Тип симметрии	Работа
$\mathrm{IMARE} + J_{c}(T)$	Rb	4.7	2.8	s+s	Настоящая
$\mathrm{IMARE} + J_c(T)$	Κ	4.7	2.2	s + s	[41]
ARPES	К	4.7	1.5	Множество щелей <i>s</i> типа, без нулей (multiple nodeless <i>s</i> )	[27]
STM	К	3.5	_	Одна щель $s$ типа $(single s)$	[51]
sPCAR	Rb	4.5	1.5	d+d	[52]
Оптическая спектроскопия (optical spectroscopy)	$\mathbf{Cs}$	4.8	_	Одна щель $s$ типа (single $s$ )	[53]
Спин резонансная нейтронная спектроскопия (neutron spin resonance)	Cs	$E_R = 4.9k_BT_c$	_	s++ или s±	[24]
Спин резонансная нейтронная спектроскопия (neutron spin resonance)	К	$E_{R} = 5.5$	_	Not <i>s</i> ++ или <i>s</i> ±	[28]

Таблица 1. Параметр порядка и тип симметрии соединений вида  $ACa_2Fe_4As_4F_2$ 

деляется некая эффективная глубина проникновения  $\lambda_{\rm eff}$ , которая ведет себя ни как  $\lambda_{ab}$ , ни как  $\lambda_c$ . Данный эффект более явно проявляется для сильно анизотропных поликристаллов, таких как 12442. Поэтому экспериментальные данные по глубине проникновения из  $\mu$ SR в поликристаллических образцах анизотропных сверхпроводников плохо описываются существующими моделями. Для объяснения аномальной температурной зависимости  $\lambda_{\rm eff}$  привлекались более экзотические модели s + d и d + d из которых следуют аномально большие значения  $2\Delta L/k_BT_c$ .

Интересным является и тот факт, что внесение прослоек (spacers) разного размера и даже магнитных атомов между сверхпроводящими слоями, как в некоторых представителях 1144 [13] (испытывающих магнитное упорядочение ниже критической температуры) не влияет существенно на характеристическое отношение  $2\Delta_L/k_BT_c$  [47–49]. При этом для 1144 отношение ЭРП к критической температуре  $E_R/k_BT_c \sim 5.7$  [50], как и для 12442, а для семейств с меньшей толщиной прослойки между сверхпроводящими слоями ЭРП становится еще меньше и  $E_R/k_BT_c$  стремится к значению 4.9 [28]. Такое изменение величины  $E_R/k_BT_c$  при сохранении  $2\Delta L/k_BT_c$ при увеличении прослойки в FeBS представляется интересным и требует дальнейшего изучения.

6. Выводы. В работе проведено исследование параметра порядка в соединении  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ . Методом андреевской спектроскопии симметричных контактов было установлено наличие двух сверхпроводящих конденсатов со щелями:  $\Delta_L(0) = 6.3$  мэВ и  $\Delta_S(0) = 2.1 \text{ мэB}; 2\Delta_L/k_bT_c = 4.7$  и  $2\Delta_S/k_bT_c = 2.8.$ Форма резонансных сигналов свидетельствует об *s* типе симметрии ПП. Сопоставление измеренной зависимости плотности критического тока в собственном поле с моделями подтверждает вывод о двухщелевой сверхпроводимости в RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> с параметрами  $\Delta_L(0) = 6.0 \text{ мэB}$  и  $\Delta_S(0) = 1.9 \text{ мэB};$  $2\Delta_L/k_bT_c = 4.6$  и  $2\Delta_S/k_bT_c = 1.5$ , а также *s* типом симметрии для обоих конденсатов. Эти параметры находятся в хорошем согласии с данными, полученными из андреевских отражений.

Авторы благодарят В. М. Пудалова за обсуждение статьи и ценные замечания. Коллектив благодарит К. С. Первакова за помощь, оказанную в процессе роста исследуемых образцов, а также Власенко В.А. за обучение технике твердофазного синтеза.

Финансирование работы. Данная работа выполнялась в рамках исполнения гранта Российского научного фонда (РНФ #23-12-00307).

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

- Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006); https://doi.org/10.1021/ja063355c.
- X. Yi, M. Li, X. Xing, Y. Meng, C. Zhao, and Z. Shi, New J. Phys. 22, 073007 (2020); https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab9427.
- I. I. Mazin, Nature 464, 183 (2010); https://doi.org/10.1038/nature08914.

- A. L. Ivanovskii, Phys.-Uspekhi 51, 1229 (2008); https://doi.org/10.1070/PU2008v051n12ABEH006703.
- M. V. Sadovskii, Phys.-Uspekhi 51 1201 (2008); https://doi.org/10.1070/PU2008v051n12ABEH006820.
- P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, Rep. Prog. Phys. **74**, 124508 (2011); https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/12/124508.
- K. Okazaki, Y. Ota, Y. Kotani et al. (Collaboration), Science **337**, 1314 (2012); https://doi.org/10.1126/science.1222793.
- C. W. Hicks, T. M. Lippman, M. E. Huber, J. G. Analytis, J. H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, and K. A. Moler, Phys. Rev. Lett. **103**, 127003 (2009); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.127003.
- 9. R. Thomale, C. Platt, W. Hanke, J. Hu, and B. A. Bernevig, Phys. Rev. Lett. **107**, 117001 (2011); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.117001.
- J. Ph. Reid, M. A. Tanatar, A. Juneau-Fecteau, R. T. Gordon, S. Rene de Cotret, N. Doiron-Leyraud, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, R. Prozorov, and L. Taillefer, Phys. Rev. Lett. **109**, 087001 (2012); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.087001.
- Maiti, М. М. 11. S. Korshunov, Т.А. Maier, A. V. P. J. Hirschfeld, Chubukov, and Phys. Rev. Lett. 107.147002 (2011);https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.147002.
- W.R. Meier, T. Kong, U.S. Kaluarachchi et al. . (Collaboration), Phys. Rev. B 102, 179904 (2020); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.179904.
- T.K. Kim, K.S. Pervakov, D.V. Evtushinsky et al. . (Collaboration), Phys. Rev. B 103, 174517 (2021); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.174517.
- Z. C. Wang, C. Y. He, S. Q. Wu, Z. T. Tang, Y. Liu, A. Ablimit, C. M. Feng, and G. H. Cao, J. Am. Chem. Soc. **138**, 7856 (2016); https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b04538.
- N.S. Pavlov, K.S. Pervakov, and I.A. Nekrasov, Comput. Mat. Sci. 218, 111916 (2023); https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111916.
- T. Wang, J. Chu, H. Jin, J. Feng, L. Wang, Y. Song, C. Zhang, X. Xu, W. Li, Z. Li, T. Hu, D. Jiang, W. Peng, X. Liu, and G. Mu, J. Phys. Chem. C 123, 13925 (2019); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04624.
- I.V. Zhuvagin, V.A. Vlasenko, A.S. Usoltsev, A.A. Gippius, K.S. Pervakov, A.R. Prishchepa, V.A. Prudkoglyad, S. Yu. Gavrilkin, A. D. Denishchenko, and A. V. Sadakov, JETP Lett. **120**, 277 (2024); https://doi.org/10.1134/S0021364024602021.
- A. Ghosh, S. Ghosh, and H. Ghosh, Comput. Mat. Sci. 183, 109802 (2020); https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109802.
- M. Smidman, F.K.K. Kirschner, D.T. Adroja, A.D. Hillier, F. Lang, Z.C. Wang, G.H. Cao, and S.J. Blundell, Phys. Rev. B 97, 060509 (2018); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.060509.

- 20. F.K.K. Kirschner, D.T. Adroja, Z.C. Wang, F. Lang, M. Smidman, P.J. Baker, G.H. Cao, and S.J. Blundell, Phys. Rev. B 97, 060506(R) (2018); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.060506.
- 21. D. T. Adroja, F. K. K. Kirschner, F. Lang, M. Smidman, A. D. Hillier, Z. C. Wang, G. H. Cao, G. B. G. Stenning, and S. J. Blundell, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 124705 (2018); https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.124705.
- 22. G. Ghigo, M. Fracasso, R. Gerbaldo, L. Gozzelino, F. Laviano, A. Napolitano, G.H. Cao, M.J. Graf, R. Prozorov, T. Tamegai, Z. Shi, X. Xing, and D. Torsello, Materials **15**, 1079 (2022); https://doi.org/10.3390/ma15031079.
- D. Torsello, E. Piatti, M. Fracasso, R. Gerbaldo, L. Gozzelino, X. Yi, X. Xing, Z. Shi, D. Daghero, and G. Ghigo, Front. Phys. **11**, 1336501 (2024); https://doi.org/10.3389/fphy.2023.1336501.
- D.T. Adroja, S.J. Blundell, F. Lang, H. Luo, Z.C. Wang, and G.H. Cao, J. Phys. Condens. Matter 32, 435603 (2020); https://doi.org/10.1088/1361-648X/aba28f.
- 25. L. Takeuchi, Y. Yamakawa, and H. Kontani, Phys. Rev. B 98, 165143 (2018);
  http://doi.org/10.1102/PhysRevB.08.165142

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165143.

- 26. Y. Y. Huang, Z. C. Wang, Y. J. Yu, J. M. Ni, Q. Li, E. J. Cheng, G. H. Cao, and S. Y. Li, Phys. Rev. B 99, 020502(R) (2019); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.020502.
- D. Wu, W. Hong, C. Dong et al. (Collaboration), Phys. Rev. B 101, 224508 (2020); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.224508.
- W. Hong, L. Song, B. Liu et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **125**, 117002 (2020); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.117002.
- S. Chu and M. E. Mc Henry, J. Mater. Res. 13, 589 (1998); https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0075.
- 30. P. M. Shirage, K. Kihou, C. H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, Appl. Phys. Lett. 97, 172506 (2010); https://doi.org/10.1063/1.3508957.
- 31. T. M. Klapwijk, G. E. Blonder, and M. Tinkham, Physica B+C **109–110**, 1657 (1982); https://doi.org/10.1016/0378-4363(82)90189-9.
- 32. R. Taboryski, J. Kutchinsky, J. B. Hansen, M. Wildt, C. B. Sorensen, and P. E. Lindelof, Superlattices Microstruct. 25, 829 (1999); https://doi.org/10.1006/spmi.1999.0712.
- 33. R. Kummel, U. Gunsenheimer, and R. Nicolsky, Phys. Rev. B 42, 3992 (1990); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.3992.
- 34. T. P. Devereaux and P. Fulde, Phys. Rev. B 47, 14638(R) (1993); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.14638.
- S. A. Kuzmichev and T. E. Kuzmicheva, Low Temp. Phys. 42, 1008 (2016); https://doi.org/10.1063/1.4971437.

- E. F. Talantsev and J. L. Tallon, Nat. Commun. 6, 7820 (2015); https://doi.org/10.1038/ncomms8820.
- E. Talantsev, W. P. Crump, and J. L. Tallon, Ann. Phys. 529, 1700197 (2017); https://doi.org/10.1002/andp.201700197.
- 38. E. Talantsev, K. Iida, T. Ohmura, T. Matsumoto, W. Crump, N. Strickland, S. Wimbush, and H. Ikuta, Sci. Rep. 9, 14245 (2019); https://doi.org/10.1038/s41598-019-50687-y.
- E.F. Talantsev, W.P. Crump, J.G. Storey, and J.L. Tallon, Ann. Phys. **529**, 1600390 (2017); https://doi.org/10.1002/andp.201600390.
- 40. F. Gross, B.S. Chandrasekhar, D. Einzel, K. Andres, P.J. Hirschfeld, H.R. Ott, J. Beuers, Z. Fisk, and J.L. Smith, Z. Phys. B 64, 175 (1986); https://doi.org/10.1007/BF01303700.
- A. V. Sadakov, A. A. Gippius, A. T. Daniyarkhodzhaev, A. V. Muratov, A. V. Kliushnik, O. A. Sobolevskiy, V. A. Vlasenko, A. I. Shilov, and K. S. Pervakov, JETP Lett. **119**, 111 (2024); https://doi.org/10.1134/S0021364023603676.
- V. M. Pudalov, O. E. Omel'yanovskii, E. P. Khlybov et al. (Collaboration), Phys.-Uspekhi 54, 648 (2011); https://doi.org/10.3367/UFNe.0181.201106h.0672.
- D. A. Wollman, D. J. van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, and A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. 71, 2134 (1993);

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2134.

- D. A. Wollman, D. J. van Harlingen, J. Giapintzakis, and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. Lett. 74, 797 (1995); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.797.
- D. J. van Harlingen, Rev. Mod. Phys. 67, 515 (1995); https://doi.org/10.1103/RevModPhys.67.515.

- R. Khasanov and Z. Guguchia, Supercond. Sci. Technol. 28, 034003 (2015); https://doi.org/10.1088/0953-2048/28/3/034003.
- 47. A.V. Muratov, A.V. Sadakov, S.Yu. Gavrilkin, A.R. Prishchepa, G.S. Epifanova, D.A. Chareev, and V.M. Pudalov, Physica B 536, 785 (2018); https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.041.
- M. Abdel-Hafiez, P. J.Pereira, S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, V. M. Pudalov, L. Harnagea, A. A. Kordyuk, A. V. Silhanek, V. V. Moshchalkov, B. Shen, H. H Wen, A. N. Vasiliev, and X. J. Chen, Phys. Rev. B 90, 054524 (2014); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.054524.
- T. E. Shanygina, Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, S. N. Tchesnokov, O. E. Omel'yanovskii, A. V. Sadakov, Yu. F. Eltsev, A. S. Dormidontov, V. M. Pudalov, A. S. Usol'tsev, and E. P. Khlybov, JETP Lett. 93, 94 (2011); https://doi.org/10.1134/S0021364011020111.
- K. Iida, Y. Nagai, S. Ishida et al. (Collaboration), Phys. Rev. B 100, 014506 (2019); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.014506.
- W. Duan, K. Chen, W. Hong, X. Chen, H. Yang, S. Li, H. Luo, and H.H. Wen, Phys. Rev. B 103, 214518 (2021); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.214518.
- D. Torsello, E. Piatti, G. A. Ummarino, X. Yi, X. Xing, Z. Shi, G. Ghigo, and D. Daghero, npj Quantum Mater. 7, 10 (2022); https://doi.org/10.1038/s41535-021-00419-1.
- B. Xu, Z. C. Wang, E. Sheveleva, F. Lyzwa, P. Marsik, G. H. Cao, and C. Bernhard, Phys. Rev. B 99, 125119 (2019); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.125119.