Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 8, с. 696 – 703

Сравнение сверхпроводящих свойств ферроселенидов калия с изовалентным замещением

Т. Е. Кузьмичева[+1)], *С. А. Кузьмичев*[*+], *А. Д. Ильина*[+], *И. А. Никитченков*[*+], *Е. О. Рахманов*[×+], *А. И. Шилов*[+], *И. В. Морозов*[+]

[+]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Физический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[×]*Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 марта 2025 г.
После переработки 24 марта 2025 г.
Принята к публикации 24 марта 2025 г.

С помощью спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений исследованы свойства сверхпроводящей фазы селенидов железа $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ с критическими температурами $T_c \approx 27-31$ К. В обоих составах установлено существование единственного сверхпроводящего параметра порядка, напрямую определена его амплитуда и температурная зависимость. Полученная величина характеристического отношения $2\Delta(0)/k_BT_c \approx 4.1-4.6$ является следствием сильной связи в электронных зонах. Сходство щелевой структуры и наблюдаемый скейлинг $\Delta(0)$ с критической температурой указывает на реализацию единого механизма куперовского спаривания в селенидах железа $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$.

DOI: 10.31857/S0370274X25040241, EDN: QCSYMO

1. Введение. Селениды железа семейства $A_xFe_{2-y}Se_2$ (A – щелочной металл) [1] являются родственниками хорошо известного семейства $AeFe_2As_2$ (Ae – щелочно-земельный металл) железосодержащих сверхпроводников (так называемое семейство 122[2)]), однако обладают естественным фазовым расслоением. Около 80 % объема кристалла занимает диэлектрическая антиферромагнитная (АФМ) фаза со структурой $A_2Fe_4Se_5$ (так называемая 245-фаза). На границах 245-кристаллов растут кристаллиты сверхпроводящей (СП) фазы $A_xFe_2Se_2$ толщиной порядка 1 мкм (в качестве обзора см. [2–4]). Эмпирически, в результате многочисленных экспериментов, было показано, что необходимым, но не достаточным условием сверхпроводимости селенидов $A_xFe_{2-y}Se_2$ является одновременный небольшой дефицит щелочного металла $x \approx 0.8$ и железа $y \approx 0.2-0.5$. Последний преимущественно реализуется в диэлектрической 245-фазе, где вакансии Fe образуют сверхрешетку с периодом $a\sqrt{5}$ (a – параметр решетки фазы 122), что соответствует узкому интервалу валентностей Fe от ≈ 1.94 до 2.0. Итоговый состав $A_xFe_{2-y}Se_2$ определяется как средний между всеми сосуществующими фазами. Зависимость критической температуры селенидов $A_xFe_{2-y}Se_2$ от типа замещения необычна и представляет особый интерес: так, например, T_c меняется скачкообразно от максимального значения $T_c \approx 33$ К до нуля даже при слабом замещении щелочного металла [3], при этом изовалентное замещение (Se,S) плавно понижает T_c, формируя “полуколокол” [5].

Исследования поверхности Ферми селенидов отдельных составов с A = (Tl,K), Cs, K с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) надежно подтвердили присутствие электронных карманов в M-точке зоны Бриллюэна, на которых ниже T_c открывается СП-щель [6–8]. В некоторых работах [6, 7] в центре зоны был также обнаружен электронный карман малого фазового объема, на котором в СП-состоянии наблюдалась вторая СП-щель меньшей амплитуды. Для представленных в работе составов $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ (далее KNFS) и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ (KFSS) влияние замещения атомов на различных кристаллографических позициях на СП-свойства неизвестны, исследования поверхности Ферми не проводились, и вопрос количества СП-конденсатов остается открытым.

В целом, из-за наличия атомов щелочного металла, интеркалированных между ферроселенидными

[1)]e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru

[2)]Здесь и далее краткое цифровое обозначение структуры определяется последовательностью коэффициентов химической формулы, соответствующей стехиометрическому составу. Например, $AeFe_2As_2$ – семейство “122”.

слоями, данные соединения достаточно быстро деградируют в присутствии даже следовых количеств воды и кислорода (в частности, $T_c \to 0$ в течение нескольких минут экспонирования образца на открытом воздухе). Наряду с естественной многофазностью, это серьезно затрудняет проведение экспериментов: так, например, детальные исследования связи состава и топологии поверхности Ферми, а также систематические прямые измерения структуры СП-параметра порядка селенидов на данный момент отсутствуют. Хотя, несомненно, способствовать верификации и расширению существующих теоретических моделей могли бы учет отсутствия нестинга в Г-М-направлении [6–8] и его влияния на интенсивность спин-флуктуационного канала куперовского спаривания [9, 10], определение силы внутризонной связи (в случае реализации однощелевой сверхпроводимости) в контексте спаривания посредством фононов [11] или орбитальных флуктуаций [12], учет заметного температурного изменения зонной структуры [13] применительно к любому СП-механизму.

В работе на основе прямых измерений методом спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений проведено сравнение структуры микроскопического СП-параметра порядка в селенидах железа $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ с изовалентным замещением. Собрана значительная статистика данных, однозначно указывающая на реализацию однощелевой сверхпроводимости и сильной связи в куперовской паре. Показана единая эволюция свойств СП-подсистемы $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ с критической температурой.

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 синтезировали 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 ч, для получения $FeS_{0.25}Se_{0.75}$ – до 700 °C и выдержали в течение 24 ч. На втором шаге получили прекурсоры состава $Na_{0.8}Fe_2Se_2$, $K_{0.8}Fe_2Se_2$ и $K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$ нагреванием щелочного металла и порошков, синтезированных на первом этапе, в мольном соотношении 0.8 : 2 в вакуумированных кварцевых

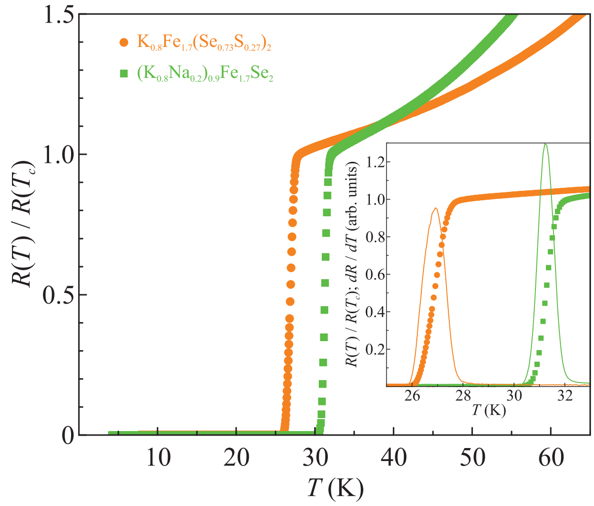

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость сопротивления кристаллов $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ (квадраты) и $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$ (кружки). На вставке приведены детали СП-переходов (квадраты, кружки) и соответствующие производные $dR(T)/dT$ (линии)

ампулах в течение 6 ч при температуре 340, 380 и 400 °C, соответственно. На заключительном этапе полученные продукты 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 нагревали в печи до 1050 °C, выдерживали в течение 10 ч, после этого охлаждали до 750 °C (KNFS) или 730 °C (KFSS) со скоростью 6 °C/ч и закаливали в воду.

Во всех случаях получили крупные пластинчатые кристаллы прямоугольной формы с длиной стороны до 8 мм. Количественный анализ полученных кристаллов был выполнен с помощью рентгеноспектрального микроанализа с энергодисперсионным детектором (INCA X-sight, Oxford Instruments), установленном на электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV, с использованием программного обеспечения INCA (Oxford Instruments). Состав кристаллических образцов KNFS и KFSS был установлен в результате совместной статистической обработки данных, полученных в 8–10 точках пяти кристаллов каждого соединения, и составил $(K_{0.82(2)}Na_{0.17(2)})_{0.89(3)}Fe_{1.69(2)}Se_{2.00(2)}$ и $K_{0.78(7)}Fe_{1.70(4)}(Se_{0.73(3)}S_{0.27(2)})_2$.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости сопротивления образцов KNFS и KFSS, из-

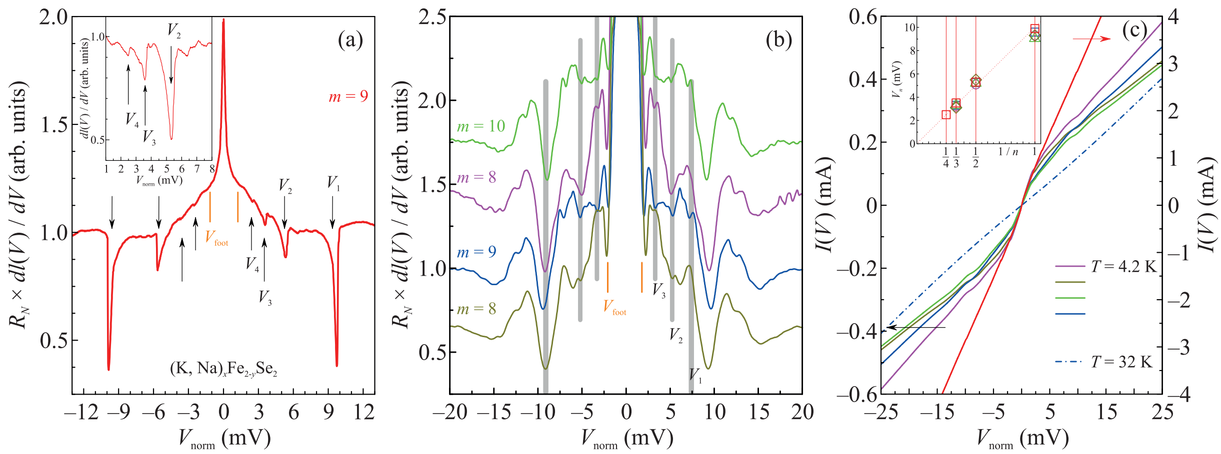

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a), (b) – $dI(V)/dV$-спектры стопочных SnS-андреевских контактов, полученных в кристаллах $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ при $T = 4.2$ K. Стрелками и вертикальными линиями показано положение V_n особенностей СГС ($n = 1{-}4$), штрихами оранжевого цвета – начало "пьедестала" V_{foot}. Амплитуда СП-щели составляет $2\Delta(0) \approx 10.35$ мэВ (a) и $2\Delta(0) \approx 9.8$ мэВ (b). На вставке к (a) для детализации андреевской СГС приведен увеличенный фрагмент спектра с подавленным монотонным ходом. (c) – ВАХ данных контактов, приведенные теми же цветами. На панели (c) – ВАХ красного цвета относится к правой вертикальной шкале. Штрихпунктирной линией показана ВАХ в нормальном состоянии при $T = 32\,\text{K} > T_c^{\text{local}}$, соответствующая контакту, представленному синим цветом. На вставке к (c) символами соответствующих цветов приведены зависимости $V_n(1/n)$ для $dI(V)/dV$-спектров, показанных на (a), (b). Для каждого контакта ось смещений нормирована на указанное число m, $V_{\text{norm}} \equiv V/m$

меренные четырехточечным методом. Критические температуры T_c^{bulk}, оцененные по положению максимума производных $dR(T)/dT$ (линии на вставке к рис. 1), составляют $T_c^{\text{bulk}} \approx 31.2$ K для KNFS и $T_c^{\text{bulk}} \approx 26.9$ K для KFSS.

Эффект некогерентных многократных андреевских отражений (ЭНМАО), имеющий место ниже T_c в структуре типа сверхпроводник–тонкий нормальный металл–сверхпроводник (SnS) и отсутствием фазовой когерентности между СП берегами (диаметр контакта d много больше длины когерентности ξ_0), рассмотрен в работах [14–16]. В случае высокой прозрачности nS-интерфейсов (сила туннельного барьера $Z \lesssim 0.3$) на вольтамперной характеристике (ВАХ) SnS-контакта относительно омической ВАХ выше T_c возникает избыточный ток во всем диапазоне смещений eV, при этом сверхтоковая ветвь при $eV = 0$ отсутствует [14, 15]. При малых смещениях $V < V_{\text{foot}}$ на ВАХ наблюдается область повышенного, однако конечного наклона (так называемый "пьедестал"), внутри которой в динамике андреевских процессов доминирует неупругое рассеяние, а количество андреевских отражений ограничивается характерным временем неупругого рассеяния. Резкое изменение наклона ВАХ – начало "пьедестала" – может сопровождаться появлением минимума при $V = V_{\text{foot}}$ на соответствующем $dI(V)/dV$-спектре [15, 16]. При смещениях $|eV_n(T)| = 2\Delta(T)/n$, $n = 1,\ 2,\ \ldots$ на спектре динамической проводимости возникает также серия минимумов субгармонической щелевой структуры (СГС). Согласно расчетам [14, 15], положение минимумов СГС V_n напрямую определяется величиной СП щели Δ *при любых температурах* вплоть до T_c. Важно, что величина V_n не зависит от нормального сопротивления контакта R_N. Число n^* наблюдаемых минимумов СГС для планарного контакта (в случае $Z,\ \Gamma = 0$, где Γ – параметр размытия) примерно соответствует отношению характерной длины неупругого рассеяния l_c и размера контакта d_c (обе величины взяты вдоль c-направления) [15–17] и нормированному положению "пьедестала" [16] $V_1/V_{\text{foot}} \equiv 2\Delta/V_{\text{foot}}$: $n^* \approx l_c/d_c \approx V_1/V_{\text{foot}}$. Для реального SnS-контакта ($Z,\ \Gamma \neq 0$) ожидается, что $2\Delta/V_{\text{foot}} \propto n^*$.

Для создания туннельных контактов с направлением протекания тока вдоль оси c использовалась планарная механически регулируемая модификация [18] техники "break-junction" [19], разработанная применительно к образцам слоистых соединений. Геометрия эксперимента, преимущества и недостатки метода подробно описаны в обзоре [18]. Метод заключается в прецизионном раскалывании образца при $T = 4.2$ K. Получаемый туннельный режим контролируется в реальном времени на основе вида ВАХ. При прохождении микротрещины через СП-области, для селенидов семейства $A_xFe_{2-y}Se_2$ характерно образование SnS-контактов размером порядка 10–50 нм в режиме ЭНМАО высокой прозрачности. В качестве основных достоинств метода можно отметить получение чистых криогенных сколов и хороший теплоотвод, обеспечиваемый массивными СП- берегами контакта, а также локальное измерение энергетических параметров СП-фазы [18].

Как и в любых слоистых соединениях, помимо одиночных SnS-контактов, на ступеньках-и-террасах криогенных сколов также образуются стопочные SnSn-…-S-структуры. В случае получения стопки из m SnS-контактов (m – целое число) с почти одинаковым R_N, положение любых особенностей, определяемое объемными энергетическими параметрами сверхпроводника, будет увеличено в m раз по сравнению с таковыми для одиночного SnS-контакта: $|eV_n(T)| = 2m \cdot \Delta(T)/n$. Число m контактов в стопке может быть однозначно определено путем набора статистики данных и сравнения $dI(V)/dV$-спектров стопок с различным, однако небольшим (обычно $m \lesssim 20$) числом контактов (например, согласно процедуре, описанной в приложении к [20]). Путем тонкой механической регулировки возможно получение одиночных SnS-контактов и SnSn-…-S-структур с различным m и площадью (т.е. с вариацией R_N), что способствует набору статистики данных для проверки воспроизводимости результатов.

3. Экспериментальные данные и обсуждение. На рисунке 2 показаны типичные $dI(V)/dV$-спектры (a), (b) и ВАХ (c) стопочных SnS-контактов, полученных в кристаллах KNFS из одной закладки при $T = 4.2$ К. На ВАХ воспроизводимо отсутствует сверхтоковая ветвь и наблюдается избыточный ток по сравнению с гладкой зависимостью в нормальном состоянии (см. штрихпунктирную линию на рис. 2c). При малых eV наблюдается область повышенной проводимости (“пьедестал”), что указывает на реализацию ЭНМАО-режима высокой прозрачности согласно всем классическим теоретическим представлениям [14–17].

На $dI(V)/dV$-спектре, показанном на рис. 2a, видны интенсивные минимумы при смещениях $|V_n| \approx 9.8$ мВ, которые могут быть интерпретированы как фундаментальная $n = 1$ андреевская особенность от СП-параметра порядка $2\Delta(0)$, поскольку они обладают наибольшей амплитудой. Субгармоники более высоких порядков $n = 2{-}4$, наблюдаемые при $|V_n| \approx 5.4$, 3.6 и 2.5 мВ, детализированы на вставке к рис. 2a. Указанные особенности образуют СГС, усредняя положения которой, можно определить амплитуду СП-щели $2\Delta(0) \approx 10.35$ мэВ.

Спектры динамической проводимости стопочных контактов, полученных последовательно в одном образце с помощью прецизионной механической регулировки, показаны на рис. 2b. Предполагается [18], что при такой тонкой настройке происходит “перескок” точки касания криогенных сколов на соседние террасы, таким образом, меняется число контактов в стопке m, а также их площадь и R_N в пересчете на один контакт (последнее видно по изменению наклона ВАХ при больших смещениях на рис. 2c). Однако, после нормировки на соответствующие целые числа m положение $|V_n|$ всех основных особенностей $dI(V)/dV$-спектра практически совпадает, что указывает на объемную природу наблюдаемых эффектов. Положения $n = 1$, 2, 3 минимумов СГС для представленных на рис. 2b спектров составляют $|V_n| \approx 9.3$, 5.1 и 3.3 мВ, что в среднем соответствует $2\Delta(0) \approx 9.8$ мэВ. Линейная зависимость положений V_n минимумов СГС от их обратного номера $1/n$ по данным рис. 2a, b показана на вставке к рис. 2c.

При малых смещениях $|V_{\rm foot}| \approx 1.9{-}2.2$ мВ на $dI(V)/dV$-спектрах на рис. 2b также присутствуют резкие минимумы, положение которых близко к ожидаемому для $n = 5$ субгармоники от той же СП-щели ($|V_5| \approx 1.96$ мВ). Подобные особенности наблюдаются и на спектрах других SnS-контактов в KNFS и KFSS (см. рис. 2a, b и вставку к рис. 3b). Тем не менее мы ассоциируем эти минимумы не с субгармоникой n-го порядка от какой-либо СП-щели, а с началом “пьедестала” динамической проводимости по причинам, обсуждаемым ниже.

Примеры ВАХ и $dI(V)/dV$-спектров стопочных SnS-структур, полученных последовательной регулировкой в кристаллах KFSS при $T = 4.2$ К, показаны на рис. 3. На смещениях $|V| > 25$ мВ спектры становятся практически гладкими и не имеют особенностей. Минимумы динамической проводимости, воспроизводимо наблюдаемые на рис. 3a при средних смещениях $|V_n| \approx 8.8$, 4.6 и 3.3 мВ, могут быть интерпретированы как $n = 1{-}3$ субгармоники от СП-щели $2\Delta(0) \approx 9.3$ мэВ. Хотя нормальное сопротивление R_N для представленных контактов меняется в пределах 20 % (см. изменение наклона ВАХ на рис. 3b), вариация положений субгармоник не превышает ±6 %. Таким образом, наблюдаемые особенности не могут быть объяснены геометрическими резонансами или поверхностными эффектами, поскольку их положение не коррелирует с параметрами контакта. Аналогично данным рис. 2c, зависимость V_n от $1/n$ на вставке к рис. 3b хорошо описывается линией, проходящей через начало координат в соответствии с предсказаниями [14, 15] для СГС.

Помимо СГС, на представленных на рис. 2b, 3b спектрах также наблюдается внещелевая тонкая структура и ее субгармоники, вызванная, предполо-

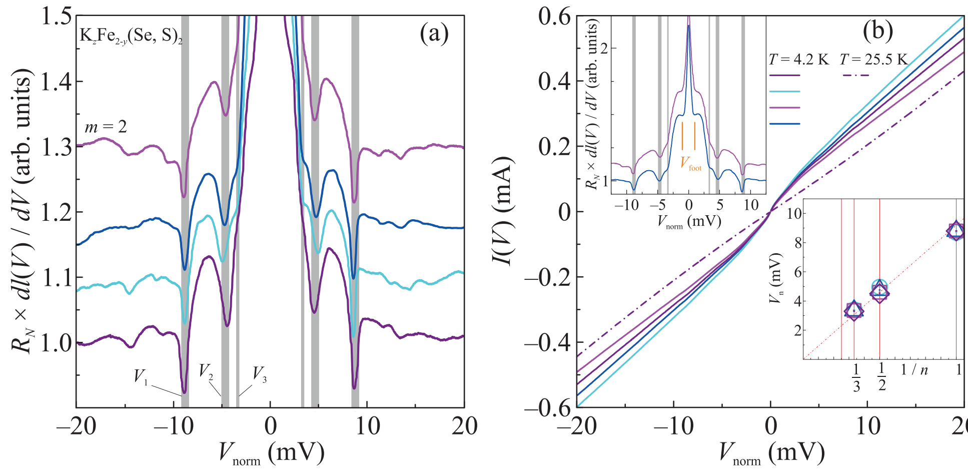

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – $dI(V)/dV$-спектры стопочных SnS-андреевских контактов, полученных в одном и том же образце $\mathrm{K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2}$ при $T = 4.2$ K. Вертикальными линиями показано положение V_n особенностей СГС ($n = 1{-}3$) от СП-параметра порядка $2\Delta(0) \approx 9.3$ мэВ, штрихами оранжевого цвета – начало “пьедестала” V_{foot}. (b) – ВАХ данных контактов, приведенные теми же цветами. Штрихпунктирной линией показана ВАХ в нормальном состоянии при $T = 25.5\,\mathrm{K} > T_c^{\mathrm{local}}$, соответствующая контакту, представленному фиолетовым цветом. На нижней вставке к (b) символами соответствующих цветов приведены зависимости $V_n(1/n)$ для $dI(V)/dV$-спектров, показанных на (a), на верхней вставке – фрагменты этих спектров при малых смещениях, на которых оранжевыми штрихами отмечено положение “пьедестала” V_{foot}. Для всех контактов ось смещений нормирована на $m = 2$, т.е. $V_{\mathrm{norm}} \equiv V/2$

жительно, резонансным взаимодействием характерной для железосодержащих сверхпроводников [21] бозонной моды с андреевскими электронами (участвующими в процессе ЭНМАО внутри n-слоя SnS-контакта). Эта структура требует отдельного детального изучения.

Температурная эволюция $dI(V)/dV$-спектра SnS-контакта, полученного в образце KNFS и приведенного синим цветом на рис. 2b, показана на рис. 4. Аналогичные данные для SnS-контакта на базе образца KFSS приведены на рис. 5. На обоих рисунках для удобства кривые вручную сдвинуты по вертикали в порядке увеличения температуры, при этом для данных контактов $R_N(T) \approx \mathrm{const}$. С увеличением температуры амплитуда особенностей и пьедестала уменьшается, а положения минимумов СГС (отмечены на рис. 4, 5 стрелками при $T = 4.2$ K) смещаются в сторону нуля. Для SnS-контакта, созданного в образце KNFS, температурное поведение андреевских минимумов $V_1(T)$, $V_2(T)$ и $V_3(T)$ (сплошные символы на рис. 4b) выглядит схоже. Приведенная в качестве примера открытыми квадратами рис. 4b нормированная зависимость $3 \cdot V_3(T)$ в пределах погрешностей практически соответствует зависимости $V_1(T)$. При температурах $T = 28.6$ K (рис. 4) и $T = 26.5$ K (рис. 5) спектры линеаризуются, что соответствует переходу контактных областей в нормальное состояние с неминуемым исчезновением эффектов, связанных с СП-состоянием.

Температурные зависимости СП-щели для KNFS и KFSS, полученные по данным рис. 4, 5, приведены на рис. 6. Для KNFS, приведенная $\Delta(T)$ была определена как среднее между положениями всех ее наблюдаемых субгармоник $n \cdot V_n(T)$. Видно, что зависимости практически соответствуют однозонным БКШ-образным функциям, показанным штрихпунктирными линиями. Локальные критические температуры контактов $T_c^{\mathrm{local}} \approx 27.5$ K и $T_c^{\mathrm{local}} \approx 23.7$ K для KNFS и KFSS соответственно были оценены как температуры, при которых однозонные аппроксимации $\Delta(T)$ обращаются в ноль. Значительное отличие T_c^{local} для KFSS от температуры линеаризации спектра этого контакта указывает на то, что контактная область была окружена СП-областями с более высокими T_c. В нормированных координатах $2\Delta(T)/k_B T_c^{\mathrm{local}}$ от T/T_c^{local} приведенные для двух СП-соединений зависимости практически совпадают, как показано на вставке к рис. 6.

Зависимость характеристического отношения $2\Delta(0)/k_B T_c^{\mathrm{local}}$ от локальной T_c для KNFS (кружки) и KFSS (квадраты) показана на рис. 7a. Зависимость получена на основе значительной статистики данных $I(V)$ и $dI(V)/dV$-характеристик SnS-структур с различным числом контактов в стопке ($m = 1{-}13$) и варьирующимся R_N в пересчете на один контакт. Видно, что полученные характеристические отношения воспроизводятся, не зависят от m и R_N и лежат в диапазоне $2\Delta(0)/k_B T_c^{\mathrm{local}} \approx 4.35 \pm 0.25$.

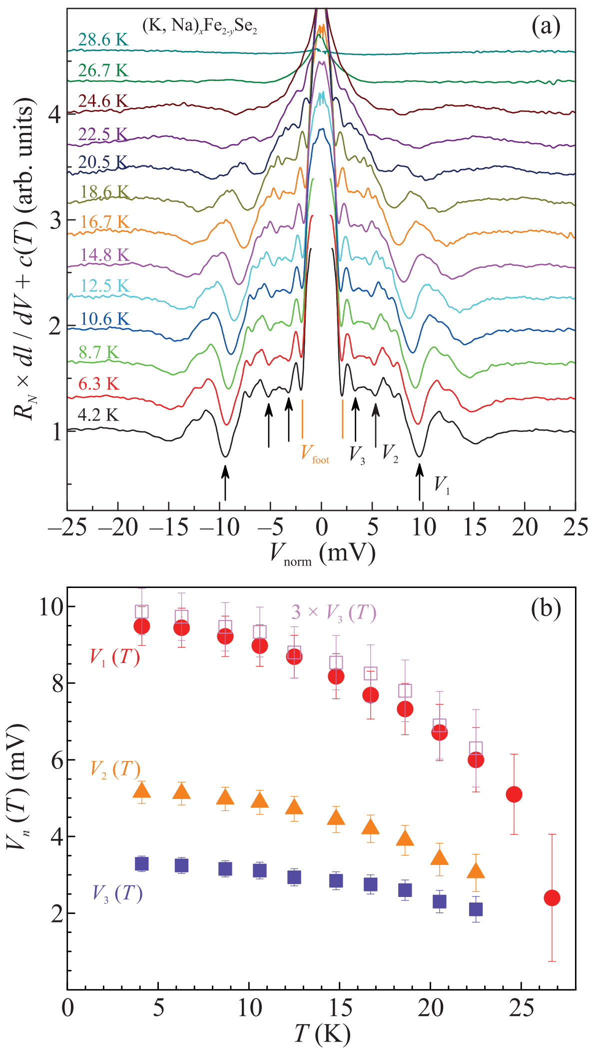

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Температурная эволюция $dI(V)/dV$-спектра SnS-контакта (аналогичен кривой синего цвета на рис. 2b), полученного в образце $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$. Кривые намеренно сдвинуты по вертикали для удобства рассмотрения, ось смещений нормирована на $m = 9$. Стрелками отмечены положения V_n ($n = 1{-}3$) андреевских субгармоник при $T = 4.2$ K, штрихами оранжевого цвета – начало “пьедестала” V_{foot}. (b) – Температурные зависимости смещений V_1 (кружки), V_2 (треугольники), V_3 (квадраты) андреевских субгармоник. Для сравнения, нормированная зависимость $3 \cdot V_3(T)$ показана открытыми квадратами

Вернемся к обсуждению минимумов при $V = V_{\text{foot}}$, часто наблюдаемых на $dI(V)/dV$-спектрах SnS-контактов в KNFS и KFSS (см. оранжевые штрихи и метки V_{foot} на рис. 2b, 3b, 4, 5). Могут ли они быть следствием существования второй, малой СП-щели? В отличие от андреевских щелевых особенностей, образующих СГС и определяющих характеристическое отношение с погрешностью около $\pm 6\%$ (см. рис. 7a), положение V_{foot} для большинства $dI(V)/dV$-спектров на базе KNFS и KFSS лежит в диапазоне 1.0–3.5 мВ, демонстрируя значительный разброс в 3.5 раза (рис. 7b). Также минимумы при смещениях V_{foot} воспроизводимо не имеют субгармонической структуры (т.е. на спектрах отсутствуют особенности при $|V| = V_{\text{foot}}/n$, $n \geq 2$). По этой причине положение V_{foot} не может напрямую определять какой-либо объемный СП-параметр порядка KNFS и KFSS: данные минимумы не являются ни субгармониками n-го порядка от наблюдаемой СП-щели, ни фундаментальной ($n = 1$) андреевской гармоникой от второй, гипотетической малой СП-щели. Напротив, как видно из рис. 7b, смещение V_{foot} зависит от свойств SnS-контакта: отношение V_1/V_{foot} растет при увеличении числа n^* наблюдаемых на $dI(V)/dV$-спектре особенностей СГС, определяемых в классическом случае отношением длины неупругого рассеяния к диаметру контакта l_c/d_c [15, 16], являющемся характеристикой “баллистического качества” SnS-контакта. За исключением двух “вылетевших” точек, данные для всех исследованных SnS-контактов образуют сектор относительно прямой $y = x$, соответствующей предсказаниям [15, 16]. Следовательно, рассматриваемые минимумы возни-

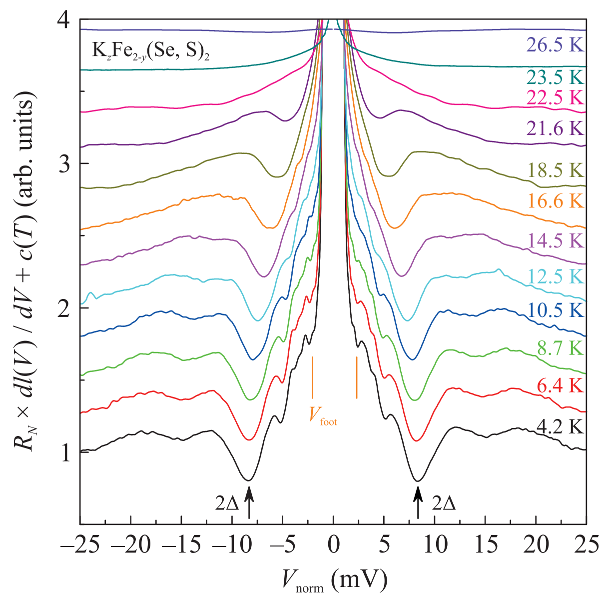

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная эволюция $dI(V)/dV$-спектра SnS-контакта, полученного в образце $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$. Кривые намеренно сдвинуты по вертикали для удобства рассмотрения, ось смещений нормирована на $m = 5$. Черными вертикальными линиями показано положение фундаментальной андреевской гармоники от СП-параметра $2\Delta(0) \approx 8.4$ мэВ, штрихами оранжевого цвета – начало “пьедестала” V_{foot}

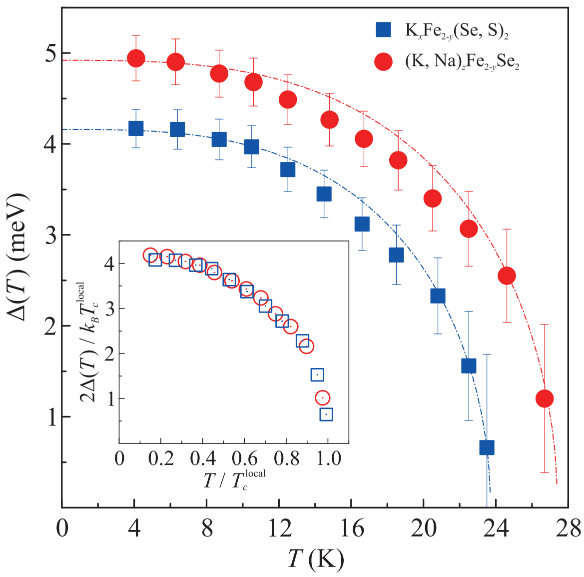

Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурные зависимости СП-параметра порядка $\Delta(T)$ в $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ (кружки) и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ (квадраты) по данным рис. 4, 5. Локальные T_c контактов были оценены на основе аппроксимаций однозонной БКШ-образной моделью (штрихпунктирные линии) как температуры, при которых при $\Delta \to 0$. На вставке показаны те же зависимости в нормированных координатах $2\Delta(T)/k_BT_c^{\rm local}$ от T/T_c

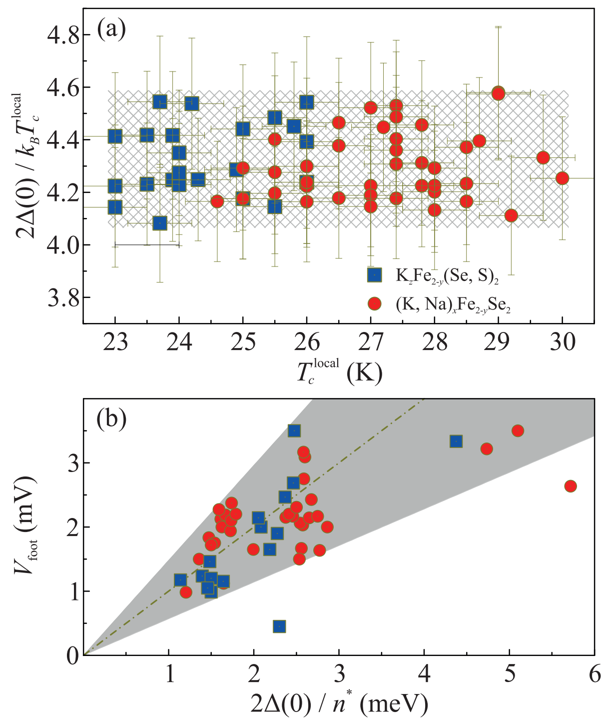

Рис. 7. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость характеристического отношения $2\Delta(T)/k_BT_c^{\rm local}$ СП-параметра порядка от локальной критической температуры в $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ (кружки) и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ (квадраты). На панели (b) теми же символами показана зависимость положения "пьедестала" $V_{\rm foot}$ от $2\Delta(0)$, нормированной на число видимых субгармоник n^* на $dI(V)/dV$-спектре. Штрихпунктиная линия – прямая $y = x$, серым показан диапазон полученных значений

кают на $dI(V)/dV$-спектрах SnS-контактов при резкой смене наклона ВАХ при смещении $V_{\rm foot}$ и соответствуют началу "пьедестала", т.е. области смещений, где доминирует неупругое рассеяние андреевских электронов.

Из приведенной выше статистики данных на рис. 7 можно однозначно заключить существование единственного СП-параметра порядка в KNFS и KFSS. Величина характеристического отношения $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local} \approx 4.35 \pm 0.25$ превышает БКШ-предел слабой связи 3.53, что, согласно классической терминологии [22, 23], указывает на реализацию сильной связи в электронных зонах селенидов железа обоих составов. В полученном диапазоне локальных критических температур $T_c^{\rm local} \approx 23-30$ К (вызванном, по всей вероятности, локальной вариацией СП-свойств вследствие неоднородного распределения допанта, химического давления или присутствия дефектов) в селенидах KNFS и KFSS величина характеристического отношения с учетом погрешности сохраняется практически постоянной (находится в пределах 4.1–4.6 без явной тенденции к увеличению или уменьшению). Сходство СП-щелевой структуры и величины характеристического отношения позволяет сделать вывод о реализации аналогичного механизма куперовского спаривания в исследованных материалах. Наблюдаемое постоянство характеристического отношения $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local}$ (т.е. скейлинг $2\Delta(0)$ и T_c) указывает на единую эволюцию свойств СП-подсистемы селенидов KNFS и KFSS с критической температурой.

4. Заключение. Методами ЭНМАО-спектроскопии показано, что в селенидах железа $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ реализуется схожая структура СП-параметра порядка. В обоих составах установлена однощелевая сверхпроводимость. Температурная зависимость микроскопического СП-параметра порядка согласуется с однозонной БКШ-образной функцией. Показана реализация сильной связи в электронных зонах с неизменным в диапазоне $T_c \approx 23-30$ К характеристическим отношением $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local} \approx 4.1-4.6$. Скейлинг СП-щели $2\Delta(0)$ и T_c указывает на реализацию единого механизма куперовского спаривания селенидов KNFS и KFSS.

Измерения частично проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках проекта 22-72-10082 Российского научного фонда.

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

---

1. J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen, Phys. Rev. B **82**, 180520(R) (2010).
2. E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **85**, 849 (2013).
3. A. Krzton-Maziopa, V. Svitlyk, E. Pomjakushina, R. Puzniak, and K. Conder, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 293002 (2016).
4. A. Krzton-Maziopa, Front. Chem. **9**, 640361 (2021).
5. P. Mangelis, R. J. Koch, H. Lei, R. B. Neder, M. T. McDonnell, M. Feygenson, C. Petrovic, A. Lappas, and E. S. Bozin, Phys. Rev. B **100**, 094108 (2019).
6. 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, and D. L. Feng, Nature Mater. **10**, 273 (2011).
7. 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, and D. L. Feng, Phys. Rev. B **85**, 220504(R) (2012).
8. X.-P. Wang, T. Qian, P. Richard, P. Zhang, J. Dong, H.-D. Wang, C.-H. Dong, M.-H. Fang, and H. Ding, EPL **93**, 57001 (2011).
9. I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
10. T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, Phys. Rev. B **88**, 045115 (2013).
11. A. E. Karakozov and M. V. Magnitskaya, J. Surf. Inv. **18**, S231 (2024).
12. H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
13. L. L. Lev, T. E. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, A. M. Lebedev, V. G. Nazin, R. G. Chumakov, A. I. Shilov, E. O. Rahmanov, and I. V. Morozov, Moscow Univ. Phys. Bull. **79**, 2410502 (2024).
14. M. Octavio, M. Tinkham, G. E. Blonder, and T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **27**, 6739 (1983).
15. R. Kümmel, U. Gunsenheimer, and R. Nicolsky, Phys. Rev. B **42**, 3992 (1990).
16. U. Gunsenheimer and A. D. Zaikin, Europhys. Lett. **41**, 195 (1998).
17. Z. Popović, S. A. Kuzmichev, and T. E. Kuzmicheva, J. Appl. Phys. **128**, 013901 (2020).
18. S. A. Kuzmichev and T. E. Kuzmicheva, Low Temp. Phys. **42**, 1008 (2016).
19. J. Moreland and J. W. Ekin, J. Appl. Phys. **58**, 3888 (1985).
20. T. E. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, K. S. Pervakov, and V. A. Vlasenko, Phys. Rev. B **104**, 174512 (2021).
21. M. M. Korshunov, V. A. Shestakov, and Yu. N. Togushova, Phys. Rev. B **94**, 094517 (2016).
22. B. Mitrović, H. G. Zarate, and J. P. Carbotte, Phys. Rev. B **29**, 184 (1984).
23. J. P. Carbotte, Rev. Mod. Phys. **62**, 1027 (1990).