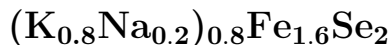


SnS-АНДРЕЕВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СЕЛЕНИДА



А. Д. Ильина¹, В. М. Михайлов^{1,2}, И. А. Никитченков^{2,3}, И. В. Морозов⁴,
А. И. Шилов⁴, С. А. Кузьмичёв^{3,2}, Т. Е. Кузьмичёва²

Методами спектроскопии эффекта многократных андреевских отражений впервые исследована целевая структура сверхпроводящего $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ (семейство 122-Se) и температурное поведение особенностей, вызванных андреевским транспортом на $I(V)$ и $dI(V)/dV$ -характеристиках планарных SnS-контактов на основе этого соединения: андреевского избыточного тока $I_{exc}^A(T)$ при $eV \gg 2\Delta$ и андреевской проводимости при нулевом смещении $G_{ZBC}^A(T)$. Определена величина сверхпроводящего параметра порядка $\Delta(0) = 5.3$ мэВ. Обсуждается возможность описания полученных результатов в рамках существующих теоретических моделей.

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

Введение. Сверхпроводящие (СП) селениды $A_{1-x}Fe_2Se_2$, интеркалированные щелочными металлами ($A = Na, K, Cs, Rb, Li$), – относительно новое и малоизученное семейство 122-Se железосодержащих сверхпроводников. Из-за наличия щелочного металла в структуре монокристаллы 122-Se быстро деградируют в присутствии даже следовых количеств воды и кислорода: например, на открытом воздухе сверхпроводимость в них пропадает через 20–30 минут.

¹ МФТИ, 141701 Россия, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru.

³ МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Россия, Москва.

⁴ МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Россия, Москва.

Кристаллическая решётка интеркалированных калием кристаллов $K_{0.8}Fe_xSe_2$ ($1.5 < x < 1.8$) состоит из антифлюоритоподобных слоев $FeSe$, перемежающихся со слоями щелочного металла. Для таких соединений были проведены исследования с использованием туннельной электронной микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), показавшие (см. рис. 29 в обзоре [1]) естественное фазовое расщепление на антиферромагнитную (АФМ) 245-фазу состава $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ (пр. гр. $I4/m$) и парамагнитную 122-фазу состава $A_{1-x}Fe_2Se_2$ ($I4/mmm$), которая переходит в СП состояние при температурах ниже T_c . АФМ фаза характеризуется наличием сверхструктуры – упорядочения вакансий атомов железа, в парамагнитной фазе такой эффект не наблюдается. Здесь и в дальнейшем остановимся на свойствах СП 122-фазы, для которой в нормальном состоянии характерна поверхность Ферми, состоящая из электронных цилиндров в М-точках зоны Бриллюэна и, согласно некоторым теоретическим [2] и экспериментальным [3] работам, электронного цилиндра малого фазового объёма в Γ -точке (см. рис. 1 в статье [4]); соответствующие зоны находятся вблизи перехода Лифшица. Структура поверхностей Ферми, сильно отличающаяся от таковой в остальных железосодержащих СП (для которых характерно наличие дырочного цилиндра в Γ -точке), может напрямую влиять на СП свойства соединений семейства 122-Se: например, привести к реализации одноцелевой сверхпроводимости или d -волнового типа симметрии СП параметра порядка [4, 5].

В качестве возможных механизмов сверхпроводимости железосодержащих пниктидов и селенидов были предложены модели на основе спаривания посредством спиновых и орбитальных флуктуаций [6–8]. Щелевая структура селенидов семейства 122 в рамках этих механизмов обсуждалась в работах [9, 10].

Из-за сложности работы с 122-селенидами исследования щелевой структуры образцов семейства 122-Se немногочисленны и проведены только для отдельных составов на основе $A = K, Cs, Tl$: методами фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [3], СТМ [11, 12] оптической спектроскопии [13], а также калориметрических измерений [4, 14] была обнаружена СП щель $\Delta(0) \approx 8 - 10$ мэВ. Авторы работ [3, 4, 12] также заявляют о существовании второй, малой СП щели. Для исследуемого нами состава $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ на сегодня отсутствуют данные о структуре поверхности Ферми в нормальном состоянии (в частности, не подтверждено наличие электронного цилиндра в Γ -точке), а также количестве и величинах СП щелей.

Данная работа посвящена комплексному исследованию СП свойств селенида $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ методами спектроскопии эффекта многократных андреевских

отражений (MAO). Для данного состава нами впервые напрямую измерена амплитуда СП щели $\Delta(0)$, а также температурные зависимости особенностей, вызванных андреевским транспортом: андреевского избыточного тока $I_{\text{exc}}^A(T)$ при значительных смещениях $eV > 2\Delta$ и андреевской проводимости при нулевом смещении $G_{ZBC}^A(T)$.

Методика эксперимента. Монокристаллы $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ выращены методом кристаллизации из раствора в расплаве собственных компонентов (“self flux”), аналогичным описанному в работе [12]. Подготовка и монтаж образца проводились в перчаточном боксе в атмосфере дополнительно осушенного аргона особой чистоты. Характеризация показала наличие единственной СП фазы с $T_c \approx 31\text{--}32$ К.

Экспериментальная методика создания планарных контактов на микротрещине “break-junction”, применяемая в нашей работе для исследования СП свойств, используется для получения симметричных туннельных контактов типа СП–тонкий нормальный металл–СП (SnS) с направлением протекания тока вдоль оси c [15].

В баллистическом SnS-контакте ниже T_c реализуется эффект MAO. Для SnS-контактов высокой прозрачности (больше 85–90%, барьерный параметр $Z > 0.3$) некогерентный андреевский транспорт вызывает появление субгармонической щелевой структуры (СГС) на спектрах динамической проводимости (ДП) – серии резких минимумов на смещениях, соответствующих $eV_n(T) = 2\Delta(T)/n$ (где n – натуральное число), повышенной андреевской проводимости G_{ZBC}^A при $eV = 0$ (относительно нормальной проводимости G_N при $eV \gg 2\Delta(0)$), а также андреевского избыточного тока I_{exc}^A на вольт-амперной характеристике (ВАХ) при любых смещениях [16–18].

Величина I_{exc}^A при $eV \gg 2\Delta(0)$ вычисляется как разность значения полного тока в СП состоянии и соответствующего тока в нормальном состоянии при температуре выше критической $T > T_c$ на том же напряжении смещения: $I_{\text{exc}}^A(T) = I(T) - I(T_c)$. Согласно работе [18] в рассматриваемом SnS-режиме для контакта на основе однощелевого БКШ-сверхпроводника:

$$I_{\text{exc}}^A(T) = \frac{8}{3} \frac{G_N}{e} \exp\left(-\frac{d_c}{l_c}\right) \Delta(T) \tanh\left(\frac{eV}{2k_B T}\right), \quad (1)$$

где d_c – размер контакта, l_c – длина неупругого рассеяния вдоль c -направления. Этот результат отличается от классического результата теории [16] наличием фактора $\exp(-d_c/l_c)$, учитывающего выбывание электронов из андреевских процессов из-за неупругого рассеяния. Андреевская ДП при нулевом смещении является избыточной и определяется как разность проводимости при $eV = 0$ в СП и нормальном состоянии:

$G_{ZBC}^A(T) = G_{ZBC}(T) - G_N$. Её температурная зависимость для SnS-контакта на основе БКШ-сверхпроводника в модели [18] определяется приближенной формулой:

$$G_{ZBC}^A(T) = G_N \frac{l_c}{d_c} \tanh \left[\frac{\Delta(T)}{2k_B T} \right]. \quad (2)$$

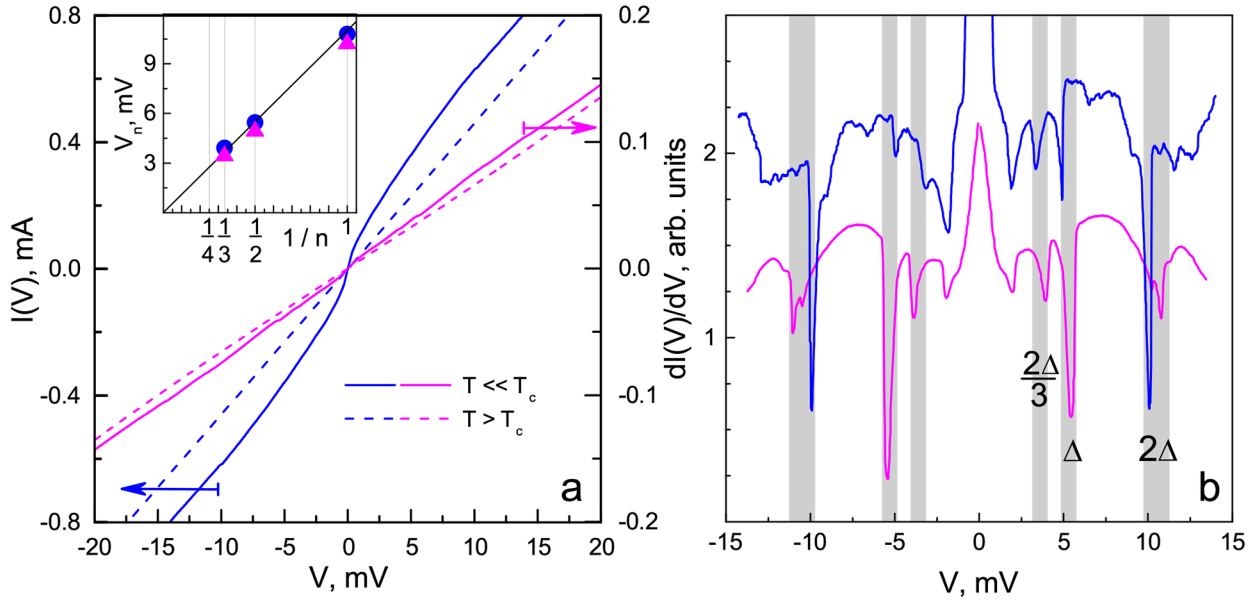


Рис. 1: (a) ВАХ двух андреевских SnS-контактов при $T = 4.2$ K (сплошные линии) и в нормальном состоянии выше T_c (штриховые линии); (b) соответствующие спектры ДП при 4.2 K. Серыми линиями отмечены положения минимумов СГС от СП щели $\Delta(0) \approx 5.3$ мэВ. На вставке показана линейная зависимость положений особенностей СГС от их обратного порядкового номера.

Экспериментальные результаты. На рис. 1 представлены ВАХ и спектры ДП туннельных контактов на микротрещине, полученных в монокристаллах $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ из одной закладки при $T \ll T_c$ (сплошные линии) и $T > T_c$ (штриховые линии соответствующих цветов). Нормальные сопротивления контактов составляют $R_N \approx 22$ и 150 Ом и практически не меняются с температурой, что указывает на баллистический характер транспорта. Некогерентный режим определяется отсутствием сверхтоковой ветви на ВАХ в СП состоянии при записи ВАХ в двух направлениях с использованием источника тока. При всех напряжениях смещения наблюдается избыточный ток (по сравнению с ВАХ в нормальном состоянии), стремящийся к постоянному значению при больших смещениях (см. вставку к рис. 2), что соответствует

реализации режима MAO для высокой прозрачности согласно [16–18]. Вблизи малых смещений eV наклон ВАХ возрастает (так называемая область пьедестала), что говорит о повышенной ДП.

На рис. 1(b) на соответствующих спектрах ДП хорошо различимы минимумы при $eV \approx 10.6, 5.3, 3.5$ мэВ. Мы построили график зависимости их положений от предполагаемого обратного номера в СГС (вставка к рис. 1(a)). Зависимости оказались линейными, проходящими через начало координат, в соответствии с формулой $eV_n = 2\Delta(0)/n$, таким образом, наблюдаемые минимумы образуют СГС [16–18]. Напрямую определённая амплитуда СП параметра порядка составляет $\Delta(0) = 5.3 \pm 0.3$ мэВ. Несмотря на различную площадь контактов, положения СГС, определяющие $\Delta(0)$, воспроизводятся (отмечены серыми вертикальными областями на рис. 1(b)), значит, наблюдаемые особенности не обусловлены геометрическими резонансами. Мы не наблюдаем признаков анизотропии СП щели (зависимости энергии связи куперовских пар от направления импульса), обсуждаемой, например, в работе [7], и предполагаем реализацию s -волновой симметрии. Минимум при малых смещениях $eV \approx 1.3$ мэВ можно интерпретировать как начало пьедестала (соответствующее увеличению наклона ВАХ).

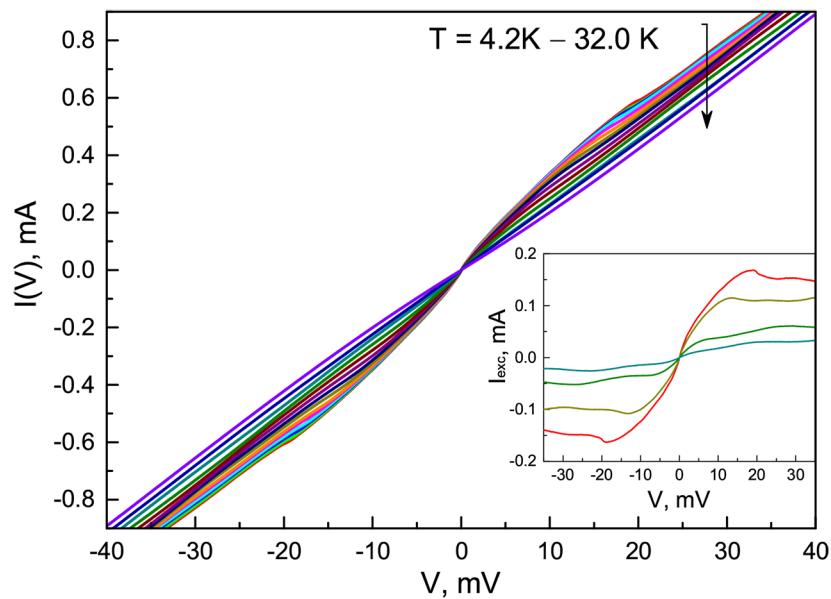


Рис. 2: Температурная зависимость ВАХ андреевского SnS -контакта на основе $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ с локальной $T_c = 32$ К. На вставке приведена эволюция соответствующего андреевского избыточного тока $I_{exc}^A(T) = I(T) - I_N(T_c)$ при повышении температуры.

Температурная эволюция ВАХ SnS-контакта показана на рис. 2. Видно, что андреевский вклад в ток и наклон ВАХ при $eV \rightarrow 0$ уменьшаются с увеличением температуры. При локальной критической температуре $T_c = 32$ К исчезают все особенности, вызванные андреевским транспортом, что соответствует переходу контактной области в нормальное состояние.

Полученное характеристическое отношение $2\Delta(0)/k_B T_c = 3.88 > 3.53$ оказалось выше БКШ-предела слабой связи, что говорит о достаточно сильном взаимодействии в электронных зонах.

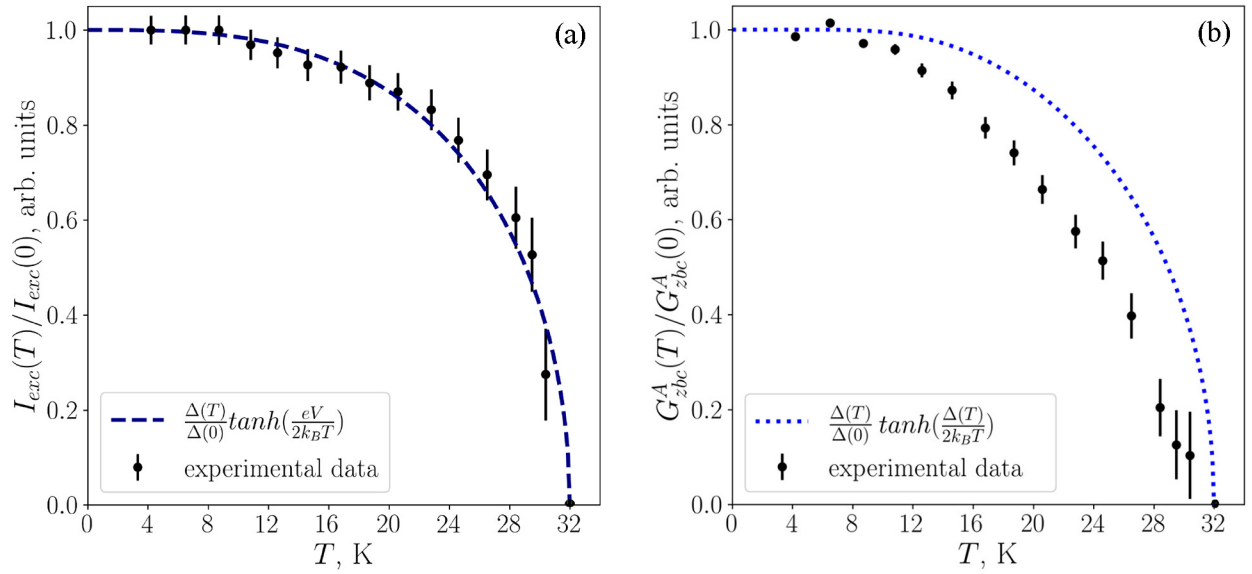


Рис. 3: Температурная зависимость андреевского избыточного тока $I_{exc}^A(T)$ при смещении $eV = 17$ мэВ $> 2\Delta(0)$ (a) и андреевской проводимости при нулевом смещении G_{ZBC}^A (b), нормированные на своё значение при $T = 4.2$ К $\ll T_c$. Аппроксимации зависимостями $\delta(T) \tanh\left(\frac{eV}{2k_B T}\right)$ (a) и $\delta(T) \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right)$ (b) с использованием БКШ-образной кривой $\delta(T)$ и экспериментальных величин $\Delta(0)$ и T_c показаны штриховой и пунктирной линиями, соответственно.

На рис. 3 были построены полученные по данным рис. 2 зависимости избыточного андреевского тока I_{exc}^A и андреевской проводимости при нулевом смещении G_{ZBC}^A от температуры. Поскольку в реальном SnS-контакте на абсолютные величины $I_{exc}^A(0)$ и $G_{ZBC}^A(0)$ помимо $\frac{l}{d}$ влияют также сила туннельного барьера Z и параметр размытия $\Gamma \equiv \hbar/\tau$ (где τ – характерное время неупругого рассеяния), не учитываемые в моделях [17, 18], то оценить отношение $\frac{l}{d}$ по формулам (1), (2) из эксперимента невозможно.

но. Поэтому для анализа мы используем температурные зависимости $I_{\text{exc}}^A(T)/I_{\text{exc}}^A(0)$ и $G_{ZBC}^A(T)/G_{ZBC}^A(0)$, т. е. нормированные на своё значение при $T = 0$.

Зависимость $I_{\text{exc}}^A(T)/I_{\text{exc}}^A(0)$, показанная на рис. 3(а) кружками, хорошо аппроксимируется БКШ-образной температурной зависимостью СП щели $\delta(T) = \Delta(T)/\Delta(0)$ (штриховая линия) и, таким образом, может быть качественно описана в классическом однощелевом приближении. Напротив, андреевская проводимость при нулевом смещении убывает с температурой намного быстрее. Для сравнения $G_{ZBC}^A(T)/G_{ZBC}^A(0)$ (рис. 3(б)) с предсказанием формулы (2) в качестве $\Delta(T)$ была использована БКШ-образная зависимость с учётом экспериментальных значений $\Delta(0) = 5.3$ мэВ и $T_c = 32$ К.

Обсуждение. Как видно из рис. 3, соответствие температурного поведения $I_{\text{exc}}(T)$ и однозонной БКШ-образной зависимости $\delta(T)$ указывает на однощелевую сверхпроводимость соединения $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$.

Однако на рис. 3(б) наблюдается недостаток андреевской проводимости $G_{ZBC}^A(T)$ относительно теоретической кривой, описываемой формулой (2). Следует отметить, что эта формула получена для SnS-контакта с параметрами $Z, \Gamma = 0$ на основе трёхмерного изотропного БКШ-сверхпроводника [17, 18], что ставит вопрос о её применимости для описания свойств квазидвумерного соединения $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$. Для более детального анализа температурной зависимости $G_{ZBC}^A(T)$ необходимо расширение существующих теоретических моделей для случая реального планарного SnS-контакта с $Z, \Gamma \neq 0$ на основе слоистого СП, находящегося вблизи перехода Лифшица.

Тем не менее, в качестве причин “выбывания” электронов из процесса MAO при малых напряжениях можно предположить следующие:

- пониженная плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми. Вообще говоря, ток через NcN-контакт (где N – объёмный нормальный металл, c – слабая связь) согласно классическому подходу Живера и Мегерле [19] определяется распределением плотности электронных состояний $N(E)$ вблизи уровня Ферми. Недостаток тока при малых смещениях на ВАХ в нормальном состоянии выше T_c относительно омической зависимости (см. кривую фиолетового цвета при $T = 32$ К на рис. 2) может свидетельствовать о пониженной $N(E_F)$, что говорит в пользу данного предположения;

- неупругое рассеяние, сильно ограничивающее число MAO в диапазоне малых напряжений смещения. Хотя в 122-селенидах подобные исследования не проводились, можно отметить, что в работе [20] с помощью ARPES на монокристаллах родственного семейства Ва-122 было показано, что сильное неупругое рассеяние с параметром

размытия $\Gamma \cong 2\Delta(0)$ характерно для этих соединений;

– наличие в этом 122-селениде магнитного обменного взаимодействия с характерной энергией $h \sim \Delta(0)$ в соответствии с расчетами [21], проведенными в рамках расширения теории [17], должно приводить к подавлению андreeвской проводимости на малых смещениях $eV < h, \Delta$ при сохранении величины избыточного тока для относительно больших $eV > h, \Delta$.

Заключение. Исследована щелевая структура СП железосодержащего селенида $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ методом спектроскопии эффекта многократных андreeвских отражений планарных контактов на микротрещине. Нами был достоверно обнаружен лишь один параметр СП порядка. Впервые определена величина СП щели $2\Delta(0) \approx 10.6$ мэВ и её характеристическое отношение $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 3.88$. Получены температурные зависимости особенностей, вызванных андreeвским транспортом: избыточного тока $I_{\text{exc}}^A(T)$ и проводимости при нулевом смещении $G_{ZBC}^A(T)$. Показано, что $I_{\text{exc}}^A(T)$ может быть описана в рамках однозонной БКШ-образной модели. Причинами подавления процесса MAO при малых смещениях и искажения $G_{ZBC}^A(T)$ по сравнению с ожидаемым температурным ходом могут быть пониженная $N(E_F)$, сильное неупругое рассеяние, $\Gamma \sim 2\Delta(0)$ или наличие в этом СП магнитного обменного взаимодействия с характерной энергией $h \sim \Delta(0)$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема “Физика высокотемпературных сверхпроводников и новых квантовых материалов”, № 0023-2019-0005). С. А. Кузьмичёв благодарит проект МОН РФ № 075-15-2021-1353.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. Krzton-Maziopa, V. Svitlyk, E. Pomjakushina, et al., J. Phys.: Condens. Matter **28**, 293002 (2016).
- [2] C. Fang, R. Thomale, B. A. Bernevig, J. Hu, Phys. Rev. X **1**, 011009 (2011).
- [3] Y. Zhang, L. X. Yang, M. Xu, et al., Nature Mat. **10**, 273 (2011).
- [4] M. Xu, Q. Q. Ge, R. Peng, et al., Phys. Rev. B **85**, 220504(R) (2012).
- [5] M. M. Korshunov, Physics-Uspekhi **57**, 813 (2014).
- [6] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).

- [7] S. Maiti et al., Phys. Rev. B **85**, 014511 (2012).
- [8] H. Kontani, S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
- [9] P. J. Hirschfeld, Compt. Rend. Phys. **17**, 197 (2016).
- [10] T. Saito, S. Onari, H. Kontani, Phys. Rev. B **83**, 140512 (2011).
- [11] W. Li, H. Ding, Z. Li, et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 057003 (2012).
- [12] M. Roslova, S. Kuzmichev, T. Kuzmicheva, et al., CrystEngComm **16**, 6919 (2014).
- [13] R. H. Yuan, T. Dong, Y. J. Song, et al., Sci. Rep. **2**, 221 (2012).
- [14] B. Zeng, B. Shen, G. F. Chen, et al., Phys. Rev. B **83**, 144511 (2011).
- [15] S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, Low Temp. Phys. **42**, 1008 (2016).
- [16] M. Octavio, M. Tinkham, G. E. Blonder, T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **27**, 6739 (1983).
- [17] R. Kümmel, U. Gunsenheimer, R. Nicolsky, Phys. Rev. B **42**, 3992 (1990).
- [18] U. Gunsenheimer, A. D. Zaikin, Phys. Rev. B **50**, 6317 (1994).
- [19] I. Giaever, K. Megerle, Phys. Rev. Lett. **5**, 4 (1960).
- [20] J. Fink, E. D. L. Rienks, M. Yao, et al., Phys. Rev. B **103**, 155119 (2021).
- [21] Z. Popovic, L. Dobrosavljevic-Grujic, R. Zikic, Phys. Rev. B **85**, 174510 (2012).

Поступила в редакцию 21 августа 2023 г.

После доработки 25 октября 2023 г.

Принята к публикации 27 октября 2023 г.